



Escola de Camins
Escola Tècnica Superior d'Enginyeria de Camins, Canals i Ports
UPC BARCELONATECH

**Estructuras M/TiO₂ para la
generación fotocatalítica de
hidrógeno a partir de substratos
renovables**

Trabajo realizado por:

Asier Agrelo Lestón

Dirigido por:

Dr. Jordi Llorca Piqué

Dr. Lluís Soler Turu

Máster en:

Ingeniería Ambiental

Barcelona, octubre de 2019

Departament d'Enginyeria Química i Institut de
Tècniques Energètiques

TRABAJO FINAL DE MÁSTER

Agradecimientos

Me gustaría agradecer en primer lugar al Dr. Jordi Llorca Pique y al Dr. Lluís Soler Turu que han sido las dos personas que han guiado este trabajo y sin los cuales no hubiera sido posible. Gracias por vuestra predisposición a ayudar fuera cual fuera la duda y por vuestra implicación a lo largo de todo el trabajo. Gracias por dedicarle horas y horas de laboratorio junto a mí y también por compartir los quebraderos de cabeza, de donde pude aprender la regla *KISS (Keep It Simple and Stupid)* que rige la ingeniería. Gracias de verdad.

No me olvido de todos los integrantes del departamento por su simpatía y por ofrecer ayuda siempre que la he necesitado. En especial a la Dra. Alejandra Castedo Rodríguez, que, en sus últimos días en el departamento no dudó en dedicarme tiempo y paciencia para transmitirme todos sus conocimientos en esas *masterclass*.

Gracias a esos locos de los Atxurra, que, aunque ya no estamos tan cerca, hacen que volver a casa sea fácil y como si fuera ayer la última vez que nos vimos. A otro grupo de locos de los *Irmaos* que me han acompañado en la carrera e hicieron que esos 4 años fueran una total aventura.

Gracias a todos aquellos con los que me he cruzado en Barcelona, que me han acogido en esta ciudad y han hecho que me sintiera como en casa. A Ander y Oihane que me han acompañado desde el principio compartiendo tiempo, cervezas y risas en ese piso que hoy siento mi hogar. También a otros compañeros de piso que se han cruzado y otros que se acaban de incorporar, Cris, Miguel, Ane. A mis compañeros de waterpolo, tanto esa familia que dejé en Donostia como la que me acogió aquí. A todos y cada uno de mis compañeros del máster que han conseguido que estos dos años pasen en un abrir y cerrar de ojos. Tates, no me olvido de vosotros, gracias por esas tardes de carbonara, birra, FIFA, risas y birra, todo ello en el emblemático Can Isern.

Y sin duda gracias a mis padres por allanarme el camino y darme siempre la oportunidad de estudiar lo que realmente quería sin poner ninguna traba. A mi hermano, que, aunque poco a poco se hace viejo nunca se olvida de su hermano pequeño, gracias por ayudarme en todos estos años. Y, no quisiera acabar estas líneas sin mencionarte a ti Yaiza, no tengo palabras para agradecerte todo lo que has hecho por mí a lo largo de todo este tiempo y por el que nos queda, gracias.

ESKERRIK ASKO DENOI, BENE-BENETAN

Índice

Lista de Figuras	III
Lista de Tablas	VI
Lista de abreviaturas	VII
Resumen	IX
Abstract	X
1. Objetivos	1
2. Introducción	2
2.1. Panorama climático actual	2
2.2. Panorama energético actual.....	6
3. Marco Teórico	9
3.1. Hidrógeno (H ₂)	9
3.1.1. Hidrógeno como vector energético.....	9
3.1.2. Obtención de hidrógeno.....	12
3.2. Fotocatálisis	14
3.2.1. Conceptos teóricos	14
3.2.2. Dióxido de titanio (IV) (TiO ₂)	16
3.3. Cristales fotónicos.....	22
4. Metodología experimental.....	25
4.1. Síntesis de las capas finas de TiO ₂	25
4.2. Síntesis de nanopartículas de oro	29
4.3. Preparación de fotocatalizador	30
4.4. Caracterización	31
4.5. Reacciones fotocatalíticas.....	34
5. Resultados y discusión	36
5.1. Caracterización de los ópalos de Poliestireno	36

5.2.	Caracterización de los ópalos inversos de TiO_2	38
5.3.	Caracterización de las nanopartículas de oro	40
5.4.	Caracterización de los fotocatalizadores Au/TiO_2	45
5.5.	Producción de Hidrógeno mediante reacciones fotocatalíticas.....	50
6.	Análisis ambiental de diferentes métodos de producción de hidrógeno.....	59
7.	Conclusiones.....	63
8.	Bibliografía	65
Anexo I. Imágenes de los diferentes lotes de nanopartículas.....		70
Anexo II. Gráficas de producción de hidrógeno		72
Anexo III. Cálculos realizados para el análisis ambiental cuantitativo		76

Lista de Figuras

Figura 1. La radiación de la Tierra y el balance energético. [4].....	3
Figura 2. Posibles escenarios del balance radiativo [5].....	3
Figura 3. Efecto invernadero forzado. En condiciones naturales (a). Concentración duplicada de CO ₂ (b), sin radiaciones igualadas. Concentración duplicada de CO ₂ (c), con radiaciones igualadas (+1.2°C).....	4
Figura 4. Emisión de GEIs a lo largo del tiempo (1970-2017). [64].....	5
Figura 5. Generación de electricidad en función de las fuentes. 2017 [65].....	6
Figura 6. Emisiones globales de GEIs en Gt de CO ₂ Equivalente. [64]	7
Figura 7. Curva de Keeling. Medidas diarias de CO ₂ (ppm) [66]	7
Figura 8. Usos del hidrógeno en la industria. [13]	9
Figura 9. Funcionamiento esquemático de la pila de combustible y el motor de combustión, ambos a base de H ₂ . [13].....	10
Figura 10. Concepto de fotocátalisis. [67].....	14
Figura 11. Esquema mecanismo de fotocátalisis en un semiconductor. [23].....	15
Figura 12. Estructura de las fases cristalinas de TiO ₂ . (a) Anatasa, (b) Brookita y (c) Rutilo. [24]	17
Figura 13. Mecanismo de heterounión de semiconductores diferentes o de diferentes fases.	19
Figura 14. Transferencia de carga desde el semiconductor a la NP metálica. [35]	20
Figura 15. Fenómenos responsables del LSPR [38].	21
Figura 16. Esquema de la interacción de las ondas en los rangos de frecuencia prohibidos [42].	22
Figura 17. Ilustración esquemática de los tres tipos de estructuras de cristales fotónicos [46].....	23
Figura 18. Esquema de formación de las capas finas de TiO ₂ [68].....	25
Figura 19. Proceso de formación de los ópalos inversos partiendo de ópalos artificiales [69].....	28
Figura 20. Set-up de la síntesis de las nanoesferas utilizando el método de Link and El-Sayed [54].	29
Figura 21. Diagrama de flujo de las reacciones fotocatalíticas [51].....	34

Figura 22. Microrreactor utilizado en las fotorreacciones.	34
Figura 23. Montaje de las lámparas sobre el fotorreactor.	35
Figura 24. A la izquierda el ópalo de PS O155 y a la derecha el ópalo de PS O240, ambos con incidencia de luz en un ángulo de $\sim 0^\circ$	36
Figura 25. Ordenación de las capas de las estructuras hcp (Hexagonal Close Packed) y fcc (Face Centered Cubic).	36
Figura 26. Imágenes tomadas en SEM a 200.000 aumentos y 5kV. Arriba: Ópalo PS O155. Abajo: Ópalo PS O240.	37
Figura 27. Imágenes tomadas en SEM a 200.000 (Arriba) y 150.000 (Abajo) aumentos y 5kV. Arriba: IO155. Abajo: IO240.	38
Figura 28. Espectros de reflectancia (R%) de IO155 (Azul) y IO240 (Naranja).	40
Figura 29. Difractograma de Rayos X (XRD) de la muestra AuM4.	41
Figura 30. Imágenes de SEM de las muestras AuM1, AuM4 y AuM5.	43
Figura 31. Espectros de absorción de las 7 muestras de nanopartículas de oro.	44
Figura 32. Imágenes de SEM de los diferentes sistemas Au/TiO ₂ . Primera: IO240+AuM1. Segunda: IO240+AuM4. Tercera: IO155+AuM6.	46
Figura 33. Espectro de reflectancia que compara IO240 con cada uno de los Au/TiO ₂ (IO240+AuMX).	47
Figura 34. Espectro de reflectancia que compara IO155 con cada uno de los Au/TiO ₂ (IO155+AuMX).	48
Figura 35. Espectro de absorción de las nanopartículas de oro (Eje izquierdo) junto con el espectro de reflectancia del IO240 (Eje derecho).	49
Figura 36. Producción fotocatalítica de hidrógeno utilizando IO240 como fotocatalizador.	50
Figura 37. Producción fotocatalítica de hidrógeno utilizando IO155 como fotocatalizador.	51
Figura 38. Producción Máxima (Arriba) y Media (Abajo) de los diferentes sistemas Au/TiO ₂	52
Figura 39. Producción fotocatalítica de hidrógeno a partir del sistema Au/TiO ₂ IO240+AuM1.	53
Figura 40. Producción fotocatalítica de hidrógeno a partir del sistema Au/TiO ₂ IO240+AuM3.	54

Figura 41. Producción fotocatalítica de hidrógeno a partir del sistema Au/TiO ₂	
IO240+AuM7.....	55
Figura 42. Producción fotocatalítica de hidrógeno a partir del sistema Au/TiO ₂	
IO155+AuM1.....	56
Figura 43. Producción fotocatalítica de hidrógeno a partir del sistema Au/TiO ₂	
IO155+AuM7.....	57
Figura 44. Producción fotocatalítica de hidrógeno a partir del sistema Au/TiO ₂	
IO155+AuM5.....	57
Figura 45. Composición del mix eléctrico de la zona EU-28, 2017 [70].	60
Figura A1. 1. Imagen del SEM de la muestra AuM2.	70
Figura A1. 2. Imagen del SEM de la muestra AuM4	70
Figura A1. 3. Imagen del SEM de la muestra AuM5.	71
Figura A1. 4. Imagen del SEM de la muestra AuM7	71
Figura A2. 1. Producción fotocatalítica de hidrógeno a partir del sistema Au/TiO ₂	
IO240+AuM2.....	72
Figura A2. 2. Producción fotocatalítica de hidrógeno a partir del sistema Au/TiO ₂	
IO240+AuM4.....	72
Figura A2. 3. Producción fotocatalítica de hidrógeno a partir del sistema Au/TiO ₂	
IO240+AuM5.....	73
Figura A2. 4. Producción fotocatalítica de hidrógeno a partir del sistema Au/TiO ₂	
IO240+AuM6.....	73
Figura A2. 5. Producción fotocatalítica de hidrógeno a partir del sistema Au/TiO ₂	
IO155+AuM2.....	74
Figura A2. 6. Producción fotocatalítica de hidrógeno a partir del sistema Au/TiO ₂	
IO155+AuM3.....	74
Figura A2. 7. Producción fotocatalítica de hidrógeno a partir del sistema Au/TiO ₂	
IO155+AuM4.....	75
Figura A2. 8. Producción fotocatalítica de hidrógeno a partir del sistema Au/TiO ₂	
IO155+AuM6.....	75

Lista de Tablas

Tabla 1. Diversos métodos de obtención de hidrógeno. [17, 18]	13
Tabla 2. Propiedades de las tres fases de TiO_2 . [22, 25, 28]	18
Tabla 3. Parámetros del proceso de calcinación para la formación de los ópalos inversos.....	28
Tabla 4. Relación de volúmenes, tiempos y color de disolución en la síntesis de las nanoesferas de Au.	30
Tabla 5. Características de los diferentes lotes de nanopartículas sintetizados.....	42

Lista de abreviaturas

AFC	Pila de combustible Alcalina (<i>Alkaline Fuel Cell</i>)
AuNP	Nanopartícula de oro
BC	Banda de Conducción
BV	Banda de Valencia
Cal	Caloria
CO ₂	Dióxido de carbono
COP	Conference of Parties
DMFC	Pila de combustible de Metanol (<i>Direct Methanol Fuel Cell</i>)
EBG	Ancho de banda electrónica (<i>Electronic Band Gap</i>)
e ⁻ -h ⁺	Pares electrón-hueco
fcc	Cúbica centrada en las caras (<i>Face Centered Cubic</i>)
FCVD	Flow-Controlled Vertical Deposition method
GEI	Gases de Efecto Invernadero
H ₂	Hidrógeno molecular
IO	Ópalo Inverso (<i>Inverse Opal</i>)
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
J	Julio
kcal	Kilo Caloria
kJ	Kilo Julio
kW	Kilovatio
kWh	Kilovatio hora
LSPR	Resonancia superficial localizada del plasmón (<i>Localiced Surface Plasmon Resonance</i>)
MCFC	Pila de combustible de carbonato fundido (<i>Molten-Carbonate Fuel Cell</i>)
MJ	Mega julio
nm	Nanómetro
NP	Nanopartícula
PAFC	Pila de combustible de Ácido Fosfórico (<i>Phosphoric Acid Fuel Cell</i>)
PBG	Ancho de Banda Prohibido (<i>Photonic Band Gap</i>)
PEMFC	Pila de combustible de membrana de intercambio protónico (<i>Proton Exchange Membrane Fuel Cell</i>)

ppm	Partes por millón
ppmv	Partes por millón volumétricas
PS	Poliestireno
R _{H2}	Velocidad de producción de hidrógeno
SEM	Microscopio Electrónico de Barrido (<i>Scanning Electronic Microscope</i>)
SOFC	Pila de combustible de óxido sólido (<i>Solid Oxide Fuel Cell</i>)
TiO ₂	Dióxido de Titanio (IV)
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta-Visible
UV-Vis	Ultravioleta-Visible
Vis	Visible
XRD	Difracción de rayos X (<i>X-ray diffraction</i>)
ΔH°	Cambio de entalpía estándar
λ	Longitud de onda

Resumen

El presente trabajo de investigación tiene como objetivo principal la generación fotocatalítica de hidrógeno empleando, para ello, estructuras de cristales fotónicos a base de TiO_2 , que, forman parte de sistemas M/TiO_2 .

El proceso completo se divide en varias fases. La primera ha sido la síntesis de los cristales fotónicos de dióxido de titanio con estructuras de ópalo inversos. Estos se han sintetizado utilizando como base estructural las estructuras de ópalo de poliestireno (PS). Paralelamente se han preparado 7 lotes de nanopartículas de oro de diferentes tamaños, que posteriormente se han depositado sobre los ópalo inversos de TiO_2 para formar las estructuras M/TiO_2 .

Tras haber sintetizado los ópalo de PS, los ópalo inversos de TiO_2 , las nanopartículas de oro y los sistemas Au/TiO_2 , se ha realizado caracterización de cada uno de ellos. Las técnicas empleadas en la caracterización han sido las siguientes: Microscopio electrónico de barrido (SEM), espectroscopía de absorción ultravioleta-visible (UV-Vis) y espectroscopía de transmitancia ultravioleta-visible (UV-Vis).

Una vez se han obtenido las estructuras Au/TiO_2 , se han llevado a cabo reacciones fotocatalíticas con 16 muestras diferentes, todas ellas con una alimentación, en fase gaseosa, de agua y etanol en una proporción molar de 9:1. En dichas reacciones se ha observado la posible existencia de efectos sinérgicos entre metal y dióxido de titanio tales como *Slow Photon Effect* o *Plasmonic Heating*. De estos efectos tan solo se ha podido observar en algunas ocasiones el *Slow Photon Effect*.

Por último, se ha realizado un análisis ambiental de emisiones de CO_2 del método empleado. Una vez realizado dicho análisis, se ha llevado a cabo una comparación entre el método utilizado y otros métodos industriales de producción de hidrógeno, como lo son la electrólisis del agua y el reformado de metano. El método fotocatalítico iguala las emisiones de CO_2 generadas por la electrólisis del agua. Por lo que considerando que el método fotocatalítico se encuentra en fase experimental, se podrían dar grandes mejoras si se mantiene la investigación en esta línea.

Abstract

The present research work has as its main objective the photocatalytic generation of hydrogen using TiO_2 based on photonic crystals structures, which are part of M/TiO_2 systems.

The entire process is divided into several steps. The first has been the synthesis of the TiO_2 based photonic crystals with inverse opal structures. These have been synthesized using the polystyrene (PS) opal structures as a structural basis. Also, 7 samples of gold nanoparticles with different sizes have been synthesized, which have subsequently been deposited on the TiO_2 inverse opals to form the M/TiO_2 systems.

After synthesizing the PS opals, the TiO_2 inverse opals, the gold nanoparticles and the Au / TiO_2 systems, each of them has been characterized. The techniques used in the characterization have been the following: Scanning Electronic Microscope (SEM), ultraviolet-visible (UV-Vis) absorption spectroscopy and ultraviolet-visible (UV-Vis) transmission spectroscopy.

Once the Au/TiO_2 structures have been obtained, photocatalytic reactions have been carried out with 16 different samples, all of them with a gas phase feed of water and ethanol in 9:1 molar ratio. In these reactions it has been observed the possible existence of synergic effects such as Slow Photon Effect or Plasmonic Heating. Among these effects, only the Slow Photon Effect has been observed on some occasions.

Finally, an environmental analysis of CO_2 emissions of the photocatalytic method has been performed. Once this analysis has been carried out, a comparison has been made between the used method and industrial methods, aimed at obtaining hydrogen, such as water electrolysis and methane reforming. The photocatalytic method has same emissions as electrolysis. Considering that the photocatalytic method is still under development, great improvements are expected.

1. Objetivos

Este trabajo de investigación se ha llevado a cabo en torno a un objetivo principal. Se trata del estudio de un método de generación fotocatalítica de hidrógeno a partir de sustratos renovables, en este caso bioetanol. Para ello se utilizarán estructuras M/TiO₂ como fotocatalizadores. Para poder cumplir con el objetivo principal, se han definido una serie de subobjetivos que se presentan a continuación:

1. Obtener dos diferentes estructuras de cristal fotónico (ópalos) a base de nanoesferas de poliestireno.
2. Sintetizar capas finas de dióxido de titanio (TiO₂) partiendo de los ópalos de poliestireno con la intención de conseguir dos estructuras que varíen en el *Photonic Band Gap* (PBG).
3. Sintetizar lotes de nanoesferas de oro con variación en el tamaño de las mismas, con la intención de que esa variación se refleje en la posición del *Localized Surface Plasmon Resonance* (LSPR) de cada una de las nanopartículas.
4. Formación de estructuras M/TiO₂ utilizando las capas finas de TiO₂ obtenidas y los diferentes lotes de nanopartículas de oro.
5. Observar la posible existencia de efectos de sinergia entre el oro y las capas finas de TiO₂ que aumenten la generación de H₂.
6. Realizar un análisis ambiental cuantitativo de las emisiones en la generación fotocatalítica de hidrógeno.

2. Introducción

2.1. Panorama climático actual

La influencia humana en el sistema climático es clara. El aumento de las concentraciones de dióxido de carbono (CO_2) en la atmósfera viene dándose desde 1750. Este incremento es generado casi exclusivamente por la actividad humana. La continua emisión de gases de efecto invernadero en la atmósfera ha producido un forzamiento en el sistema radiativo total, lo cual ha generado un calentamiento tanto de atmósfera como de océano. [1]

Los gases de efecto invernadero (GEI) son, como define el *Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC)*, aquellos constituyentes gaseosos presentes en la atmósfera, ya sean naturales o de origen antropogénico, que absorben y emiten radiación en longitudes de onda específicas dentro del espectro de radiación terrestre emitida por la superficie de la Tierra, la propia atmósfera y las nubes. Esta propiedad es la causante del conocido efecto invernadero. Los principales gases de efecto invernadero son el dióxido de carbono (CO_2), el vapor de agua (H_2O), el óxido nitroso (N_2O), el metano (CH_4) y el ozono (O_3). [2]

El efecto invernadero, a pesar de la creencia popular que dice lo contrario, es un efecto natural de la Tierra, que permite que la misma obtenga una temperatura en superficie compatible con la vida. Este efecto se basa en un intercambio con la radiación proveniente del resto del universo, cuya fuente es el sol. El efecto invernadero crea un balance de energía positivo en el que la energía absorbida es mayor que la reflectada por la Tierra de nuevo hacia el exterior. [3]

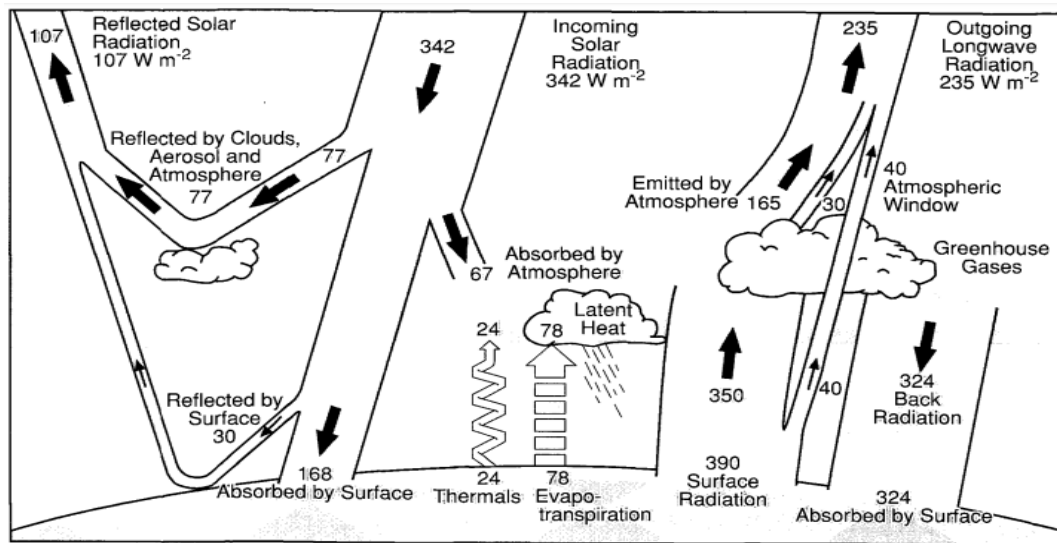


Figura 1. La radiación de la Tierra y el balance energético. [4]

Tal como muestra la Figura 1 la radiación solar entrante neta es, en parte, reflectada por las nubes, la atmósfera y la superficie. Por otro lado, sobre un 49% [4] de esa radiación entrante neta es absorbida por la superficie terrestre. Parte de este calor absorbido es devuelto a la atmósfera como calor sensible y la mayoría como evapotranspiración, que se produce calor latente en forma de precipitación. El resto se irradia como radiación infrarroja térmica y la mayor parte de ella es absorbida por la atmósfera, que a su vez emite radiación en todas las direcciones produciendo un efecto invernadero. Gracias a la radiación absorbida por los gases de efecto invernadero, que es reemitida en todas las direcciones, existe un calentamiento neto de la superficie terrestre.

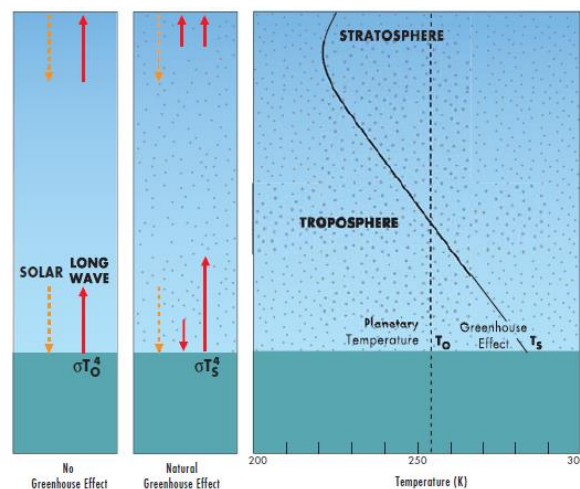


Figura 2. Posibles escenarios del balance radiativo [5].

En la Figura 2 se compara dos escenarios, el de la izquierda, en el que se muestra el balance radiativo si no existiera efecto invernadero, y, el central, en el que sí que se considera el efecto invernadero. En el primer escenario, al no considerar el efecto invernadero, la radiación solar entrante neta calienta la superficie terrestre hasta una temperatura en la que la radiación saliente iguale la entrante solar, obteniendo una temperatura de -18°C (255 K) [5]. En el escenario central, el más realista, parte de la radiación emitida por la superficie terrestre (radiación infrarroja) es absorbida por los GEI y reemitida en todas las direcciones, por lo que, parte vuelve a ser absorbida por la superficie y se suma a la radiación ya absorbida proveniente del sol. En este caso la superficie terrestre se calentará, de nuevo, hasta el punto en el que la radiación saliente iguale a la total absorbida por la Tierra, que en este caso será mayor que en el escenario sin efecto invernadero. Es gracias a este fenómeno por lo que la Tierra tiene una temperatura media en superficie de alrededor de 15°C [6].

Actualmente una de las principales preocupaciones viene dada por un forzamiento del efecto invernadero, que es absolutamente generado por la actividad humana. Debido al incremento de emisiones de GEIs que ha ido aumentando con los años desde la revolución industrial, se ha producido un forzamiento del efecto invernadero natural de la Tierra [7]. Una mayor presencia de estos gases en la

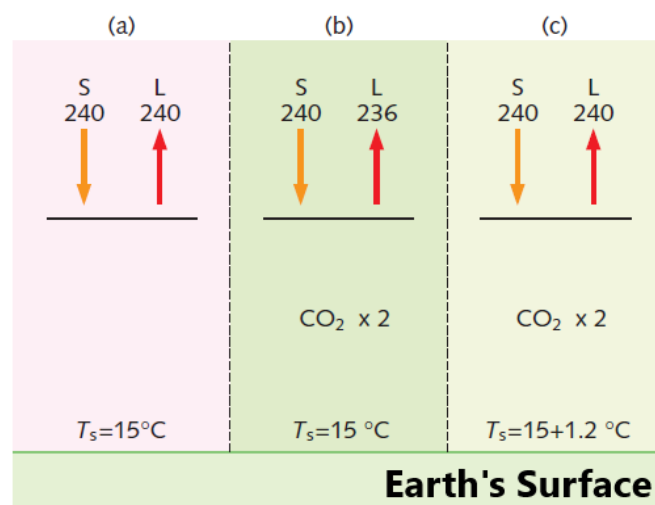


Figura 3. Efecto invernadero forzado. En condiciones naturales (a). Concentración duplicada de CO_2 (b), sin radiaciones igualadas. Concentración duplicada de CO_2 (c), con radiaciones igualadas ($+1.2^{\circ}\text{C}$)

atmósfera implica una mayor absorción de radiación emitida por la superficie terrestre, que como se ha comentado anteriormente será reemitida en todas las direcciones, por lo que habrá una parte que llegue de nuevo a la superficie. Debido a este efecto de forzamiento la superficie se calentará más para poder emitir una radiación total que iguale la total entrante (Figura 3) [7].

El constante aumento de la emisión de los gases de efecto invernadero ha ido aumentando este efecto, y, por consiguiente, aumentando la temperatura media global, hecho que está acarreando consecuencias nefastas para para el planeta, entre las que destacan el calentamiento global y el cambio climático entre otras.

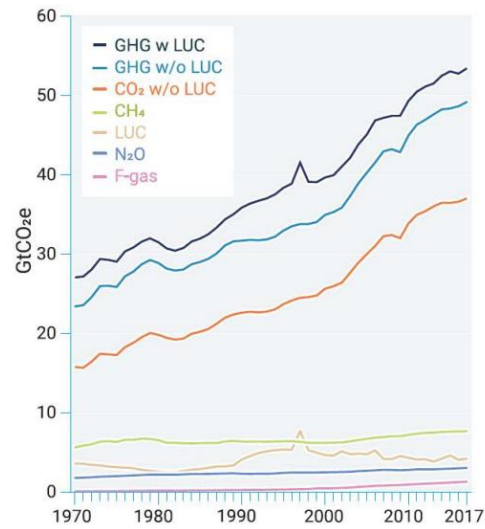


Figura 4. Emisión de GEIs a lo largo del tiempo (1970-2017). [64]

2.2. Panorama energético actual

A día de hoy el mundo cuenta con una población que supera la cifra de 7.500 millones [8] de personas, lo que implica una gran producción energética para poder suplir la demanda al completo. La generación de electricidad a nivel mundial se realiza a partir de diferentes fuentes, donde el carbón es, por el momento, el líder en solitario (Figura 5). Como se observa en la imagen, la generación de electricidad a partir del carbón ha adoptado una tendencia descendente, mientras que las renovables junto al gas natural (siendo este el combustible fósil menos contaminante, debido a su alto contenido en hidrógeno) adoptan una tendencia ascendente. Esto, poco a poco da lugar a escenarios de producción energética más sostenible, pero queda un largo camino por recorrer hacia un mix energético más sostenible.

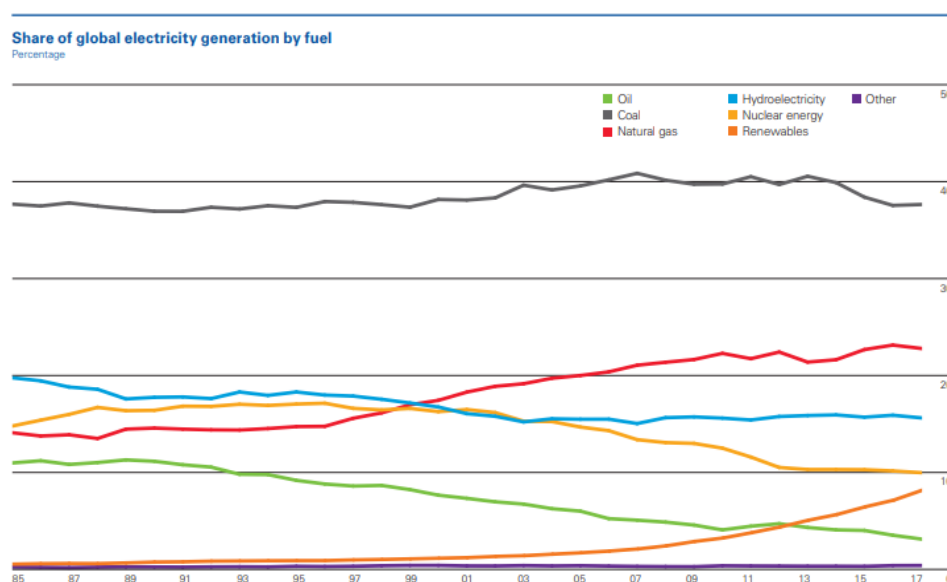


Figura 5. Generación de electricidad en función de las fuentes. 2017 [65]

El sector energético es actualmente una de las mayores fuentes de emisiones de gases de efecto invernadero, donde el más abundante es el dióxido de carbono. En la Figura 7 se muestran las emisiones globales de GEIs, donde el rey en solitario es el ya mencionado CO₂.

El dióxido de carbono es el principal gas de efecto invernadero emitido por actividad humana [9]. El dióxido de carbono proviene de diversas fuentes naturales, pero han sido las actividades humanas las responsables del incremento de su concentración desde la primera revolución industrial (se inició en la segunda mitad del siglo XVIII). [9]

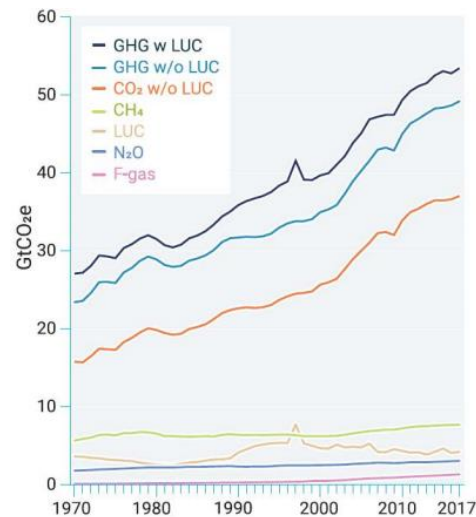


Figura 7. Emisiones globales de GEIs en Gt de CO₂ Equivalente. [64]

Además de su capacidad de producir efecto invernadero el dióxido de carbono es el más problemático debido a su permanencia en la atmósfera. El CO₂ se encuentra de forma natural en la atmósfera siendo parte del ciclo de carbono, es por esto que el gas que es emitido a la atmósfera no se destruye a lo largo del tiempo (como pasa con los otros gases de efecto invernadero), sino que se incluye en el ciclo del carbono alterándolo. [9]

Latest CO₂ reading: **408.57 ppm**

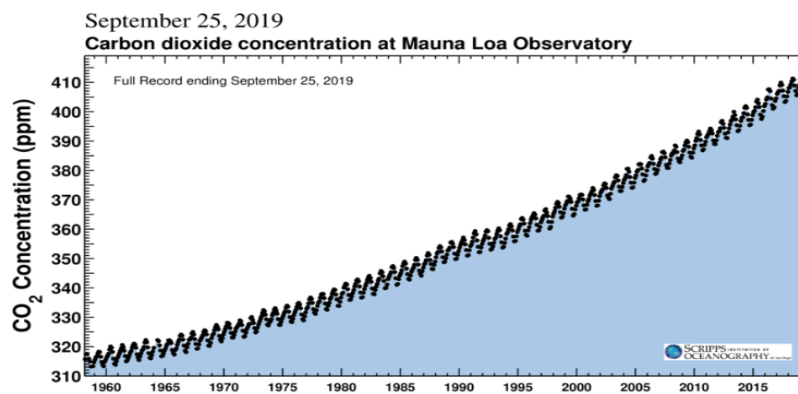


Figura 6. Curva de Keeling. Medidas diarias de CO₂ (ppm) [70]

En 1958 el científico Charles David Keeling comenzó a medir la concentración atmosférica del CO₂ desde el observatorio de Manua Loa en Hawaii. Estas mediciones diarias se siguen llevando a cabo a día de hoy y se muestran en la anterior figura. La gráfica resultante es denominada la Curva de Keeling, y muestra el incremento hasta ahora imparable de la concentración atmosférica de CO₂. Cuando comenzaron las

medidas el dióxido de carbono se encontraba en 313 ppm, a día de hoy dicho valor es de 408 ppm, un incremento del 30% en tan solo 51 años.

Es evidente que el panorama energético actual necesita un cambio hacia un mix energético más limpio y sostenible, pues si las cosas cambian y se consiguen reducir las emisiones de GEIs, se habrá conseguido dar un gran paso para mejorar el estado de la Tierra. Sin un cambio, acuerdos como el de París (París, 2015), que fue resultado de la COP 21 (*Conference of Parties 21*), pasarían a su absoluta desaparición. Este acuerdo fija, entre otros muchos, el objetivo de evitar que la temperatura media global aumente en 2° de las temperaturas preindustriales. También se acuerda que las emisiones de gases de efecto invernadero alcancen, cuanto antes, sus niveles máximos, e incluye la importancia de conseguir una senda reducción de las emisiones a medio-largo plazo. [10]

Cumpliendo dichos objetivos se estaría consiguiendo reducir el impacto del cambio climático en el planeta. Para poder conseguirlo, en el sector energético, habría que apostar por fuentes de energía alternativas, que fueran más limpias, como las renovables. Dentro del grupo de las energías renovables destacan las siguientes: eólica, la biomasa, la solar, la hidroeléctrica o la geotérmica. En 2016, gracias a las fuentes de energía renovables se generó un 10.4% del total de la energía producida a nivel global [11].

Es cierto que actualmente la tendencia hacia las fuentes de energía renovables está aumentando, lo que ayuda a poder cumplir con los objetivos establecidos en el Acuerdo de París. Sin embargo, cara al futuro harán falta fuentes de energía más sostenibles y de bajo coste. Aquí es donde el hidrógeno juega un rol importante, pues a la hora de producir energía sus emisiones son únicamente agua. Cabe mencionar que el hidrógeno no es una fuente de energía, sino que es un vector energético. En el apartado 3.1.1 se hablará, en profundidad, del hidrógeno como vector energético.

3. Marco Teórico

3.1. Hidrógeno (H₂)

3.1.1. Hidrógeno como vector energético

En el apartado anterior se ha comentado la necesidad de tomar un camino hacia fuentes de energía más eficientes y más sostenibles, y el hidrógeno podría ser una de ellas. Si bien es cierto que el hidrógeno no es una fuente de energía como los son los combustibles fósiles, sino que se trata de un vector energético.

Un vector energético permite transferir, en el espacio y en el tiempo, una cantidad de energía [12], mientras que una fuente de energía, es un recurso capaz de producir calor, potenciar la vida o producir electricidad, entre otros. Algunos de los principales vectores energéticos son: electricidad, hidrógeno y otros combustibles sintéticos, fluidos de intercambio de calor... [12]

El hidrógeno (H) es el primer elemento de la tabla periódica, y a la vez el más simple y ligero, pues se compone de un núcleo formado por un protón y posee un electrón orbitando alrededor del mismo. El hidrógeno es el elemento más abundante del universo, pues alrededor del 93.3% del mismo es hidrógeno, sin embargo, en la superficie terrestre es el decimoquinto elemento más abundante [13]. En condiciones normales el hidrógeno molecular (H₂) se encuentra en forma gaseosa, esto sumado a su ligera masa (es más ligero que el aire) hace que ascienda en la atmósfera hasta perderse en el espacio. De esta manera, nuestra atmósfera tan solo contiene 1 ppmv de hidrógeno molecular. Gran parte del hidrógeno de nuestro entorno se encuentra siendo parte de compuestos químicos, como son, el agua (en mayor cantidad), y moléculas orgánicas. [13]

Los principales usos del hidrógeno son los siguientes [13, 14]:

- Fines energéticos.
- Reactivo en procesos de hidrogenación.
- Eliminación de trazas de oxígeno.
- Combustible en cohetes.
- Como refrigerador en generadores eléctricos.

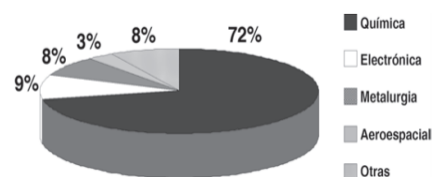
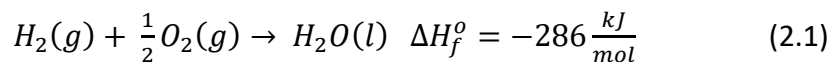


Figura 8. Usos del hidrógeno en la industria. [13]

Centrando la atención en las capacidades energéticas del hidrógeno, en su combustión tan solo se genera agua como producto principal [14]. Su reacción se muestra en la reacción 2.1:



Sin embargo, a la hora de producir energía utilizar el hidrógeno como combustible nos es muy eficiente, pues queda limitado por el Ciclo de Carnott a eficiencias que rondan el 20-25% [13]. Para un mejor uso de su potencial de producción energética, la mejor alternativa son las pilas de combustible (de las que se hablará más adelante), que no tienen límites termodinámicos.

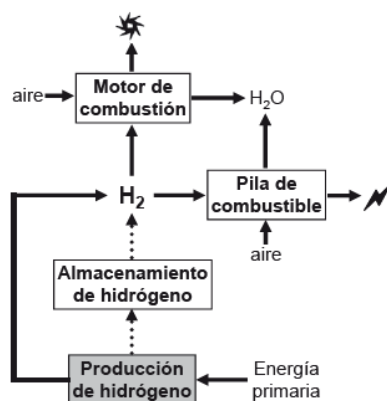


Figura 9. Funcionamiento esquemático de la pila de combustible y el motor de combustión, ambos a base de H₂. [13]

Si quisiéramos producir energía a partir de hidrógeno, ya fuera mediante el motor de combustión o mediante la pila de combustible, el otro componente necesario sería el oxígeno. La fuente principal del oxígeno es el aire, ya que se trata del 21% del mismo [15]. Sin embargo, las fuentes del hidrógeno son menos accesibles, ya que como se ha comentado anteriormente la atmósfera terrestre tan solo cuenta con 1 ppmv de H₂.

Las pilas de combustible se tratan de dispositivos electroquímicos que convierten la energía química del combustible en energía eléctrica. La fuerza motriz cuando se usa hidrógeno como combustible es la reacción entre el hidrógeno y el oxígeno para formar agua [13]. Esta reacción exotérmica es la reacción 2.1 que se ha mostrado con anterioridad. La principal diferencia entre usar el hidrógeno como combustible de una

reacción de combustión, o usarlo como combustible de una pila, es que en el caso de la combustión se busca convertir la energía química en térmica (que luego se realizan procesos para convertirla en mecánica, y la esta, finalmente en eléctrica), mientras que con la pila de combustible se produce energía eléctrica directamente a partir de la química [13]. Este hecho evidencia la mayor eficiencia de la pila de combustible frente a cualquier método termo-mecánico [16].

La mayoría de las pilas de combustible en realidad son una suma de pilas individuales, que reciben el nombre de células o celdas de combustible. Cada una de esas células consta de dos electrodos, un ánodo (-) y un cátodo (+), que se separan por un electrolito, que puede ser líquido o sólido. En el ánodo el que reacciona es el hidrógeno (H_2), que se oxida creando dos iones positivos (H^+). Por otro lado, en el cátodo el oxígeno (O_2) reduce creando dos iones negativos (O^{2-}). Los iones positivos del hidrógeno circulan a través del electrolito hasta llegar al cátodo, mientras que los electrones liberados en la oxidación, que no pueden atravesar la membrana que separa el electrolito del ánodo, circulan a través del circuito eléctrico que conecta los dos electrodos. Este flujo de electrones es el que crea la corriente eléctrica, hasta que llegan al cátodo, se reduce el oxígeno permitiendo su combinación y por ende la creación de agua [17].

Existen diferentes pilas de combustible que tienen la misma base funcionamiento, pero, difieren en el electrolito empleado. Una excepción a esta clasificación es la DMFC (*Direct Methanol Fuel Cell*), esta pila de combustible se alimenta directamente con metanol, que directamente se reduce electroquímicamente en la pila de combustible. Además de la diferenciación por el electrolito, las pilas de combustible tienen se pueden clasificar en dos grupos según la temperatura de trabajo, así mismo tendríamos las pilas de combustible de baja y alta temperatura [18]. Dentro del grupo de las de baja temperatura, están: AFC (*Alkaline Fuel Cell*), PEMFC (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*), DMF (*Direct Methanol Fuel Cell*), y la PAFC (*Phosphoric Acid Fuel Cell*). Las de alta temperatura trabajan en un rango que está en $500 - 1000^{\circ}C$, donde podemos encontrar dos tipos: MCFC (*Molten Carbonate Fuel Cell*) y SOFC (*Solid Oxide Fuel Cell*) [18].

3.1.2. Obtención de hidrógeno

Existen diversos métodos de obtener hidrógeno, ya que el mismo se encuentra en diversas formas en la superficie terrestre, formas como, agua (la forma más abundante), biomasa, sulfuro de hidrógeno y combustibles fósiles, entre otros. Algunos de estos métodos se recogen en la tabla 1 [19, 20].

Actualmente el hidrógeno se produce en un 96% desde fuente de energía no renovables, mientras, que el 4% se obtiene de fuentes de energía renovables. De esa parte de hidrógeno producido que se obtiene de combustibles fósiles una gran parte se obtiene mediante reacciones termoquímicas que se dividen en varios pasos catalíticos [21].

Entre los métodos de producción que se muestran en la tabla 1, la atención de este trabajo se centra en uno en particular, la fotocatalisis. En este caso se llevará a cabo la generación fotocatalítica de hidrógeno a partir de etanol (como sustrato renovable). La reacción general es la reacción 2.2.



Tabla 1. Diversos métodos de obtención de hidrógeno. [19, 20]

Método		Fuente		Descripción
		Energía primaria	Material	
Electrólisis		Eléctrica	Agua	Se usa corriente directa para separar el agua en H ₂ y O ₂ .
Descomposición mediante arco de plasma		Eléctrica	Combustibles fósiles	Se hace pasar gas natural a través de un arco de plasma, generando H ₂ y <i>carbon soot</i> .
Termólisis		Térmica	Agua	Descomposición térmica de agua, a temperaturas que superan los 2500 K
Procesos termoquímicos	Descomposición del agua	Térmica	Agua	Reacciones químicas cíclicas (reacción neta: separación del agua en H ₂ y O ₂).
	Conversión de biomasa	Térmica	Biomasa	Conversión termocatalítica.
	Gasificación	Térmica	Biomasa	Conversión de biomasa en <i>syngas</i> .
	Reformado	Térmica	Biocombustibles	Conversión de biocombustibles en H ₂ .
Fotocatálisis		Fotónica	Agua	El agua se separa en H ₂ usando los huecos de pares de electrón generados por la fotocatalisis.
Fermentación oscura		Bioquímica	Biomasa	Se usan sistemas biológicos para generar H ₂ en ausencia de luz.
Fotoelectrólisis		Eléctrica+Fotónica	Agua	Se usan fotoelectrodos y electricidad externa para llevar a cabo la electrólisis del agua.

3.2. Fotocatálisis

3.2.1. Conceptos teóricos

La fotocatálisis se puede definir (según la IUPAC) como el cambio de la velocidad de una reacción o un cambio en la iniciación de la misma, producido por la interacción de radiación ultravioleta, visible o infrarroja. Todo ello en presencia de una sustancia capaz de absorber la luz (fotocatalizador) y de participar en la transformación química de los componentes de la reacción [22].

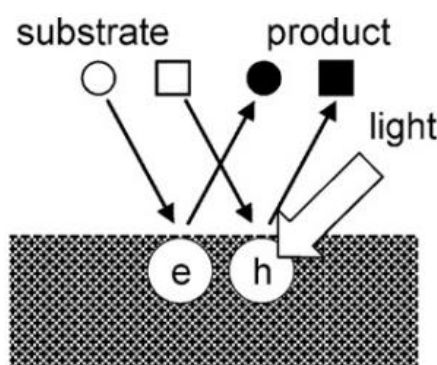


Figura 10. Concepto de fotocatálisis. [67]

Por otro lado, el catalizador es una sustancia capaz de producir, tras la absorción de la luz, transformaciones químicas de los reactivos de la reacción. Cuando el fotocatalizador absorbe la luz se considera que está en un estado excitado. En ese estado, interactúa con los componentes de la reacción, generando especies intermediarias y se regenera después de cada ciclo de interacciones. [22]

Se pueden diferenciar dos tipos de fotocatálisis [23]:

- **Fotocatálisis Homogénea:** se da cuando tanto los reactivos de la reacción como el propio fotocatalizador se encuentran en la misma fase (sólida, líquida o gaseosa).
- **Fotocatálisis Heterogénea:** en este tipo, los reactivos y el fotocatalizador existen en fases diferentes.

El principio de la fotocatálisis se basa en la activación de un material semiconductor (fotocatalizador) por la acción de una radiación de cierta longitud de onda. Cuando un fotocatalizador se irradia con una longitud de onda apropiada (que contenga una

energía igual o superior a la banda energética prohibida, habitualmente denominada energy gap o band gap), un electrón es excitado desde la banda de valencia (BV), dejando un hueco (h^+), hasta la banda de conducción (BC). El electrón en la BC se puede emplear para reducir cualquier sustrato, mientras que el hueco en la BV se puede usar para oxidar algunos compuestos. [23]

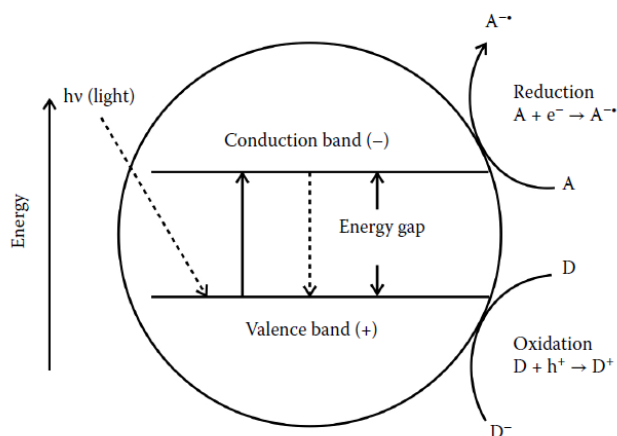


Figura 11. Esquema mecanismo de fotocatalisis en un semiconductor. [23]

Por lo general, un fotocatalizador ideal ha de tener unas propiedades básicas: han de ser activos bajo radiación ultravioleta, visible, o radiación solar, deben tener propiedades químicas y biológicas estables, así como ser capaces de soportar de manera estable la fotocorrosión. Otra característica importante es que no debe ser tóxico, y deben ser de bajo coste y de fácil obtención [24].

Actualmente, la fotocatalisis empleando semiconductores se está convirtiendo en una de las áreas de investigación más activas. Mayormente semiconductores binarios como el TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , CdS y ZnS , han sido usados en fotocatalisis debido a sus propiedades, entre las que cabe destacar: su favorable combinación de su estructura electrónica, propiedades de absorción de la luz, características de transporte de cargas, y duraciones de sus estados excitados [23].

Además de los calcógenos binarios, también se han investigado en el campo de la fotocatalisis los calcógenos terciarios, como lo son: SrZrO_3 , PbCrO_4 , CuInS_2 , Cu_2SnS_3 y otros. Sin embargo, se ha realizado poco trabajo en el campo de los óxidos y sulfuros

cuaternarios, en comparación con los binarios y terciarios. Algunos de estos fotocatalizadores son: Bi_2AlVO_7 , $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ y $\text{FeZn}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ [23].

Generalmente, se consideran los beneficios y limitaciones de los fotocatalizadores que se estudian, y, en función de esto, los investigadores trabajan en mejorar la capacidad fotocatalítica de estos materiales mediante el uso de diferentes técnicas. Para ello se aplican estrategias entre las que se incluyen algunas como, dopaje con impurezas, formación de composites, deposición de metales nobles... [23]

En este trabajo de investigación el dióxido de titanio (TiO_2) ha sido escogido como fotocatalizador para llevar a cabo la generación fotocatalítica de hidrógeno a partir de biocombustibles como el etanol. A continuación, se detallarán las propiedades físicas, químicas y fotocatalíticas del TiO_2 . Comentar que también se le aplica una técnica buscando mejorar su actividad, en este caso la técnica escogida es la de deposición de metales nobles, más concretamente, deposición de nanopartículas de oro.

3.2.2. Dióxido de titanio (IV) (TiO_2)

El dióxido de titanio es el catalizador más común utilizado en el campo de la fotocatálisis. Desde la antigüedad el TiO_2 se ha utilizado como pigmento blanco en multitud de aplicaciones. Se puede extraer de minerales como la ilmenita (FeTiO_3), perovskita (CaTiO_3) y titanita (CaTiSiO_5). Es mecánica, química y térmicamente muy estable. Su punto de fusión es de 1855°C , y es insoluble en agua (H_2O), ácido nítrico (HNO_3), ácido clorhídrico (HCl) y ácido sulfúrico (H_2SO_4) diluido, sin embargo, puede disolverse en H_2SO_4 concentrado a alta temperatura, y en ácido fluorhídrico (HF) [23, 24].

En 1972, el pionero trabajo de Fujishima y Honda [25] demostró por primera vez que el dióxido de titanio podía ser utilizado como fotoelectrodo para llevar a cabo la separación del agua usando energía solar. Este descubrimiento abrió el camino para una nueva aplicación del TiO_2 en la conversión de la energía solar. El descubrimiento de Fujishima y Honda fue el causante del ferviente interés en el estudio de este compuesto en fotocatálisis [26].

El dióxido de titanio se puede presentar en 8 fases cristalinas: rutilo, anatasa, brookita, $\text{TiO}_2\text{-B}$, $\text{TiO}_2\text{-R}$, $\text{TiO}_2\text{-H}$, $\text{TiO}_2\text{-II}$ y $\text{TiO}_2\text{-III}$. Las tres primeras, son las más estudiadas debido

a que se encuentran de forma natural en forma de óxidos en condiciones de presión atmosférica. Las otras 5 fases se suelen formar a altas presiones. [24]

Las tres fases naturales del TiO_2 poseen diferentes propiedades cristalográficas. Sin embargo, en todas ellas existe un octaedro de TiO_6 , en el que un átomo central de titanio está rodeado de 6 átomos de oxígeno. En las tres estructuras, el apilamiento de los octaedros de TiO_6 forma 3 átomos de oxígeno coordinados. La principal diferencia entre las tres fases radica en la manera en la que se organizan los octaedros. En el rutilo, las cadenas se forman cuando los octaedros se conectan al compartir ejes opuestos, por otro lado, en la anatasa, los bordes se comparten de manera en la que se consiguen cadenas de zigzag. Tanto en la anatasa como en el rutilo, las cadenas se enlazan unas a otras mediante los átomos de oxígeno de las esquinas. Por último, en la brookita los octaedros comparten bordes y esquinas y forman una estructura ortorrómbica. [24, 27]

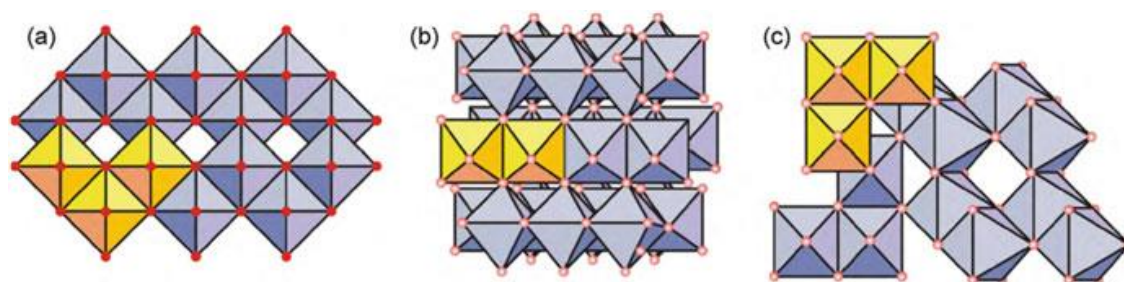


Figura 12. Estructura de las fases cristalinas de TiO_2 . (a) Anatasa, (b) Brookita y (c) Rutilo. [24]

La fase polimórfica obtenida, la cristalinidad y el área superficial final del TiO_2 , dependerá de la manera en la que se ha llevado a cabo la síntesis y, también, de la temperatura utilizada para calcinar. Existen diversos métodos de síntesis de las fases polimórficas de TiO_2 , en este trabajo se ha llevado a cabo mediante el método sol-gel y una posterior calcinación (Apartado 4.1). Mediante este método y en temperaturas de calcinación que estén sobre los 400°C se obtiene la anatasa como fase principal, mientras que en temperaturas de $600\text{-}800^\circ\text{C}$ se da la transformación de anatasa a rutilo. [28]

Entre las diferentes formas del TiO_2 es el rutilo la estructura más estable de todas, mientras que la anatasa y la brookita son metaestables. La brookita es la estructura más difícil de sintetizar, es por lo que existen menos estudios acerca de su capacidad fotocatalítica [29]. Normalmente,

la actividad fotocatalítica el TiO_2 se encuentra fuertemente influenciada por la estructura de la fase cristalina, tamaño del cristal, área específica superficial, y estructura de los poros. [29]

Tabla 2. Propiedades de las tres fases de TiO_2 . [24, 27, 30]

	Anatasa	Rutilo	Brookita
Densidad (g/cm^3)	3.83	4.24	4.17
Estructura cristalina	Tetragonal	Tetragonal	Ortorrónica
Band Gap (eV)	3.20	3.02	3.1

Por lo general, la anatasa presenta una actividad fotocatalítica mayor que las otras dos fases. Esto se debe a su mayor afinidad de absorción de componentes orgánicos, sumado a su menor velocidad de recombinación de los pares electrón-hueco ($\text{h}^+\text{-e}^-$) [27]. A diferencia de la brookita y el rutilo, la anatasa posee un band gap indirecto, ya que es imposible la transición directa de los electrones fotogenerados desde la BC a la BV, lo que le permite un mayor tiempo de excitación hasta la recombinación de los huecos. [29]

3.2.2.1. Técnicas para potenciar el efecto fotocatalítico

Existen métodos que permiten aumentar el rendimiento fotocatalítico del TiO_2 . Estas estrategias se pueden clasificar en dos principales grupos. Por un lado, están las modificaciones morfológicas, donde se podrían encontrar, entre otras, modificaciones en la complejidad de la superficie, modificaciones de fase cristalina, de poro o del tamaño de los materiales. Por otro lado, se encuentran las modificaciones químicas cuya finalidad es la de incorporar componentes adicionales en la estructura del dióxido de titanio [31].

Una de las técnicas dentro de las modificaciones morfológicas es la mezcla de diferentes fases cristalinas. A pesar de que, por lo general, se considere que la anatasa es la fase más activa, estudios sugieren que una fase pura de anatasa no es necesariamente la que mejor desempeño tenga. La presencia de rutilo introduce mesoporos y una mayor distribución del tamaño de poros, estos dos factores juntos pueden crear un incremento de la actividad fotocatalítica [32].

Cuando se unen dos semiconductores de diferente *band gap*, ya sean dos diferentes o dos fases polimórficas de un mismo semiconductor, el sistema generado se denomina heterounión. Cuando, mediante fotones se excitan estos materiales en ambos semiconductores se generan pares de electrón-hueco [33].

La dirección en la que se transferirán las cargas dependerá de las posiciones relativas de la BV y la BC de cada semiconductor. Por lo general existen tres posibilidades a la hora de formar las uniones entre semiconductores, que se denominan Tipo I, Tipo II y Tipo III, estas se muestran en la Figura 13. En principio, los electrones viajarán al material con la BC más positiva, mientras que los huecos generados se desplazarán hasta el material con la BV en la posición más negativa. Para los tipos I y II, el movimiento de los electrones y de los huecos se da en direcciones opuestas, dando lugar a una separación espacial de las cargas, este efecto se denomina *Z-scheme* directo. Sin embargo, en el tipo III, electrones y huecos se mueven en la misma dirección, sin dar lugar a la separación de cargas. Por lo general, la mayoría de los emparejamientos de semiconductores para la producción de H_2 pertenecen al tipo I, ya que la banda de conducción del tipo II podría no ser suficiente para satisfacer el potencial para la producción de hidrógeno [34].

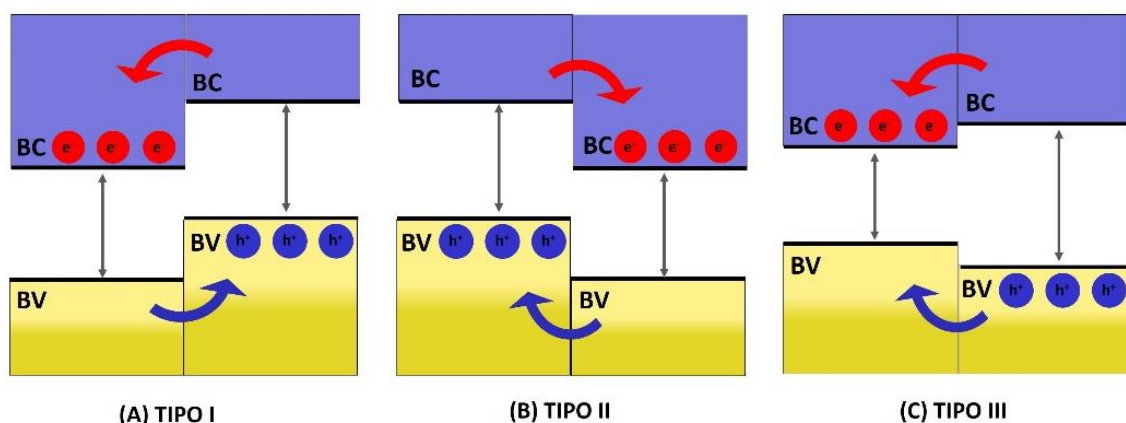


Figura 13. Mecanismo de heterounión de semiconductores diferentes o de diferentes fases [51].

Uno de los mayores problemas que presentan los semiconductores utilizados en fotocátalisis es la rápida recombinación de los pares electrón-hueco antes de ser capaces de migrar hasta la superficie del catalizador. Una manera de evitar que esto suceda es la adición de nanopartículas metálicas. Entre las diferentes posibilidades el oro destaca debido a su alta estabilidad química y su capacidad de generar plasmones superficiales a una longitud de onda deseada. [35]

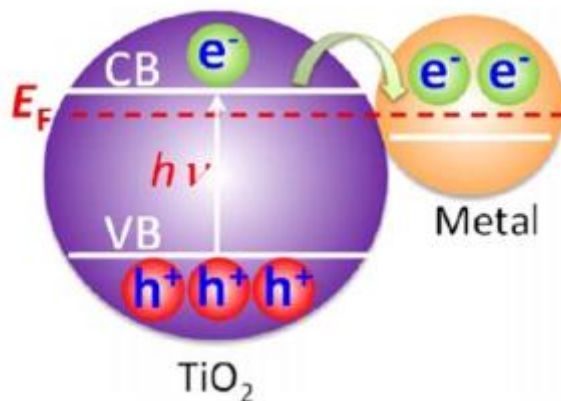


Figura 14. Transferencia de carga desde el semiconductor a la NP metálica. [35]

La presencia de nanopartículas de oro en la superficie del TiO_2 ayuda a disminuir la recombinación de los pares electrón-hueco. Esto se debe a la unión Schottky generada entre la nanopartícula de oro y el semiconductor, que cumple la función de trampa de electrones. Bajo radiación ultravioleta los electrones migrados desde la BV a la BC del semiconductor se desplazan al nivel de la energía de Fermi de las nanopartículas de oro, que se encuentra más bajo que la BC del TiO_2 . Al mismo tiempo la unión de Schottky evita el flujo inverso de los electrones, por lo que evita la recombinación aumentando la capacidad fotocatalítica. [35]

Los metales nobles como el Ag o el Au han estado atrayendo mucho la atención debido a que tienen un amplio rango de absorción en la región visible. Esta capacidad de absorción está basada en la resonancia plasmónica de superficie, que se da debido a la oscilación colectiva de los electrones en la superficie de las nanopartículas [36]. La longitud de onda de la resonancia está fuertemente ligada al tamaño y forma de las nanopartículas metálicas, la distancia entre nanopartículas y la propiedad dieléctrica del medio [37]. Otro de los objetivos de crear sistemas M/ TiO_2 es hacer que el catalizador sea activo, también, en el rango visible.

Además de las ventajas ya nombradas sobre el uso de nanopartículas metálicas, centrando la atención en el oro, y más concretamente en la resonancia del plasmón localizada de superficie (LSPR, *Localized Surface Plasmon Resonance*), son tres fenómenos los que explican el efecto LSPR: dispersión de la luz alrededor de la nanopartícula metálica, generación de pares de electrón hueco mediante la excitación

de la nanopartícula metálica, y un calentamiento localizado (*Plasmonic heating*) debido a la disipación de energía en fonones [38]

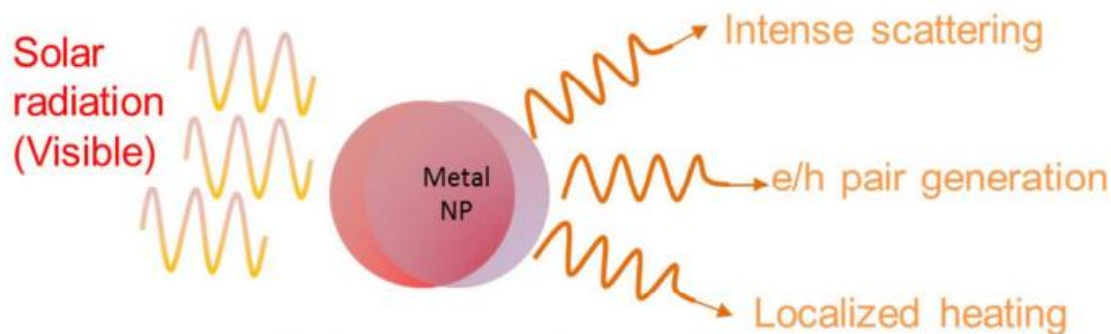


Figura 15. Fenómenos responsables del LSPR [38].

Aunque las posibilidades de mejorar la eficiencia de los catalizadores se presentan en un abanico muy amplio, en este trabajo se ha empleado una última manera de aumentar la capacidad fotocatalítica del TiO_2 . Esta técnica pretende disminuir los procesos de recombinación de los pares electrón-hueco. Se trata de emplear estructuras tridimensionales, más concretamente cristales fotónicos, que, en este caso se presentan como ópalos inversos.

Los cristales fotónicos son estructuras que atraen mucha atención debido a sus propiedades físicas como, *band gap* fotónico, *slow light effect*, localización fotónica, efecto super prisma y refracción negativa. La propiedad más típica de los cristales fotónicos es el *band gap* fotónico, que se trata de la prohibición de la propagación de ondas electromagnéticas de cierta longitud de onda. Además, cuentan también con el efecto *slow light*, que se trata de una reducción de la velocidad de propagación de la luz en el borde de la banda fotónica, sumado a esto, muchas de las reflexiones se crean dentro de la propia estructura, lo que hace aumentar la absorción de luz. Los cristales fotónicos basados en ópalos inversos no solo mantienen las propiedades originales del TiO_2 , sino que además poseen una estructura porosa ajustable, una gran área superficial y las propiedades ópticas de los cristales fotónicos [39].

En este tipo de estructuras existen longitudes de onda dentro del espectro de la luz cuya propagación está prohibida a través de los cristales fotónicos. Esto crea una banda de

prohibición denominada *PBG* (Photonic Band Gap). En los bordes de la *PBG* los fotones se propagan con una velocidad muy reducida, dando lugar al efecto conocido como “*Slow Photon Effect*”. Esta reducción de la velocidad da lugar a una mayor interacción de la luz con el material, aumentando la cantidad de pares electrón hueco, y reduciendo la velocidad de recombinación de los mismos. Este efecto tendrá lugar siempre que la *PBG* y la *EBG* (*Electronic Band Gap*) del material coincidan [40, 41].

3.3. Cristales fotónicos

Los cristales fotónicos son estructuras dieléctricas periódicas que, debido al diseño de su estructura, forman la estructura de la banda de energía para los fotones, lo que al final permitirá o no la propagación de ondas electromagnéticas de ciertas longitudes de onda [42].

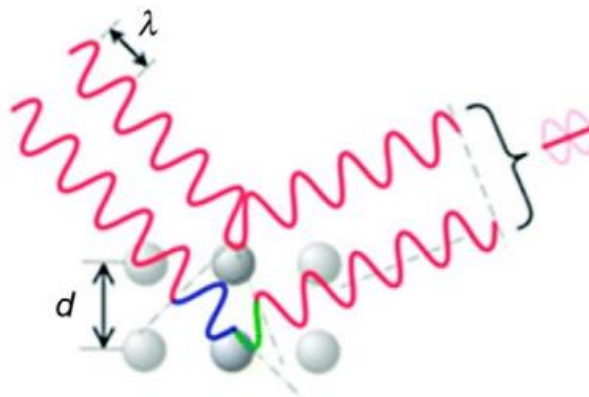


Figura 16. Esquema de la interacción de las ondas en los rangos de frecuencia prohibidos [42].

En cristales fotónicos que poseen diferentes materiales dieléctricos la luz se dispersa o se difracta produciendo una banda de frecuencias prohibidas. En ella, las ondas de dispersan produciendo entre sí interferencias de tipo destructivo (Figura 16), por lo que la propagación de la luz queda inhibida en esta región. En este rango de frecuencias en las que no puede haber propagación de luz se forman las denominadas *Photonic Band Gaps* (*PBG*). Cuanto mayor sea la diferencia entre los índices refractivos de los

materiales que forman los cristales, mayor será el PBG formado. Así mismo, el análogo de la PBG sería la *Electronic Band Gap* (EBG) de los semiconductores [42].

Estas estructuras dan lugar a un efecto denominado “*Slow Photon Effect*” en el que la propagación de los fotones a lo largo del material es menor. Esto hace que la interacción entre luz y material sea mayor, dando lugar a una posible mayor absorción de fotones por parte del material. Esto sucederá siempre y cuando la PBG de la estructura del cristal fotónico y la EBG del material coincidan [40].

Los cristales fotónicos se estructuran periódicamente ya sea en una, dos o tres direcciones espaciales, dando lugar a estructuras unidimensionales, bidimensionales y tridimensionales, respectivamente [43].

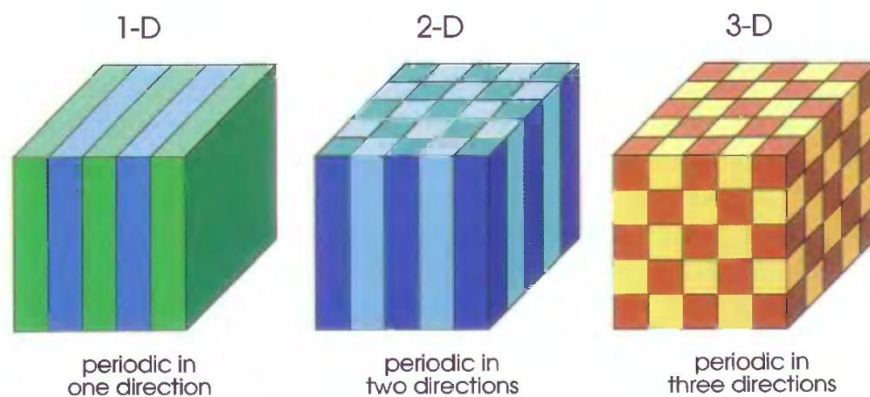


Figura 17. Ilustración esquemática de los tres tipos de estructuras de cristales fotónicos [46].

Los cristales fotónicos con estructuras unidimensionales se basan en la ordenación de diferentes capas con diferentes constantes dieléctricas. Este tipo de estructuras son pueden ser bien isotrópicas o anisotrópicas [44].

Por otro lado, también se pueden encontrar estructuras que se extienden en dos de las tres dimensiones. Consisten en un patrón de materiales dieléctricos que se extiende a lo largo del plano bidimensional, mientras que son totalmente uniforme a lo largo del tercer eje. La propagación de los fotones se puede dar solamente en ese plano. Se pueden encontrar dos tipos de estructuras dentro de las bidimensionales, por un lado, se encuentran las estructuras 2D a base de fibras, y, por otro, las estructuras 2D a base de bloques de dos dimensiones [45, 46].

Por último, están las estructuras tridimensionales que se tratan de los análogos de los cristales ordinarios, pero, en este caso se trata de materiales dieléctricos que se repiten a lo largo de las tres dimensiones. Existen un mundo de posibles estructuras para conformar los cristales fotónicos, pero las que, actualmente, despiertan el interés son aquellas que permiten la existencia de *Band Gaps* [46]. Entre estas se pueden destacar las siguientes: celosía de diamantes de agujeros de aire, un material dieléctrico taladrado (conocido como *Yablonovite*), apilamiento ortogonal de columnas dieléctricas, ópalos inversos... [47]

4. Metodología experimental

Los datos obtenidos a lo largo de este trabajo, que serán analizados en profundidad más adelante, se han recopilado mediante prácticas puramente experimentales. Las técnicas realizadas se explicarán en profundidad a la largo de este apartado.

4.1. Síntesis de las capas finas de TiO_2

Las capas finas de dióxido de titanio (IV) están formadas por una estructura de ópalos inversos. Como se ha explicado en el apartado 3.2.2.1 la utilización de estructuras formadas con ópalos inversos es una de las estrategias que hacen aumentar la capacidad de fotocatalisis.

El primer paso de la preparación de las capas finas de TiO_2 pasa por la deposición de suspensiones de nanoesferas de poliestireno (PS) sobre la base de una porta de vidrio, que se realiza mediante el método de deposición vertical con flujo controlado (FCVD, *Flow-Controlled Vertical Deposition method*) [48, 49].

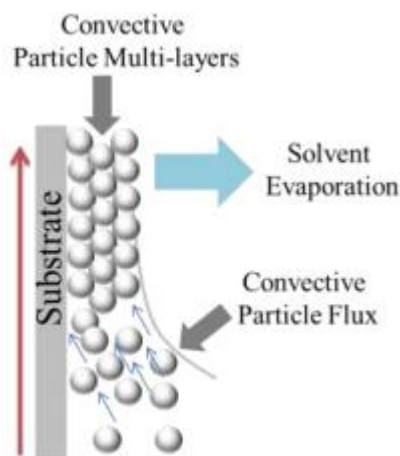


Figura 18. Esquema de formación de las capas finas de TiO_2 [68].

En esta técnica se introducen substratos de vidrio en posición vertical dentro de un cristizador de 600 ml que contiene una suspensión de nanoesferas de PS. Previo a verter la suspensión en el cristizador, se les aplica ultrasonidos con el objetivo de evitar la formación o deshacer posibles aglomeraciones de nanopartículas que pueda haber en las suspensiones. Una vez vertida la suspensión e introducidos los portaobjetos en

posición vertical (Figura 19), se aplica calor con una manta calefactora, que mantiene una temperatura de 40°C (controlado mediante una sonda de temperatura y el limitador de a manta calefactora) durante 48 horas. A su misma vez el sistema se queda dentro de una vitrina de gases completamente cerrada y con la aspiración desconectada, a fin de permitir una evaporación lo más homogénea posible, evitando a su vez que la vitrina sea abierta. Esto se debe a que el proceso de formación de los cristales fotónicos es muy delicado y cualquier factor externo podría afectar en la estructura final.

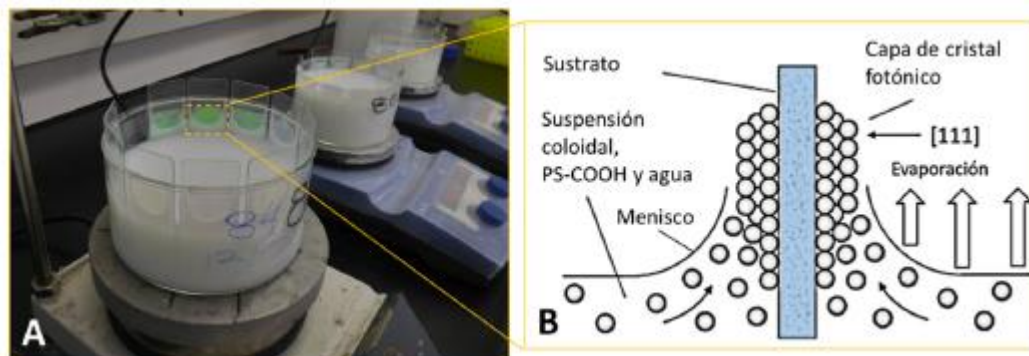


Figura 19. Método de preparación de los ópalos de PS [51].

A medida que se evapora el disolvente el menisco desciende a lo largo del vidrio forzando que, por la acción de la fuerza de capilaridad, estas esferas se depositen y auto-ensamblen sobre la porta de vidrio. Por propia naturaleza, las esferas tienden a organizarse de manera que la energía potencial sea la menor posible, por lo general las diferentes capas de PS se ensamblan con una estructura cúbica centrada en las caras (*fcc, face centred cubic*), aunque a veces se observan otro tipo de estructuras [48, 49, 50].

Las nanoesferas empleadas han sido previamente sintetizadas por la Dra. Alejandra Castedo Rodríguez, siendo parte de su tesis predoctoral [51]. Entre los diferentes lotes sintetizados por la Dra. Alejandra Castedo se escogieron dos, aquellos dos que dieron lugar a los ópalos de PS O240 y O155 (Los lotes 210 y 68, respectivamente, de la tesis de la Dra. Alejandra Castedo). En los resultados reportados en la tesis [51], los cristales fotónicos formados a partir de estas dos suspensiones de nanoesferas de PS fueron de los que mejores resultados de fotocatalisis se obtuvieron.

Además, los ópalos inversos producidos a partir de esos lotes de PS tenían alto potencial de dar lugar a efectos en conjunto ya que los dos bordes de la PBG de IO240 (IO210 en

la tesis), que se produjo a partir O240, se solapaba por un lado con el LSPR de las nanopartículas de oro, y por el otro con la EBG del TiO_2 . En el caso de IO155 (IO68 en la tesis), producido a partir de O155, se solapaba por uno de sus bordes de la PBG con la EBG del TiO_2 .

Mediante este método se consiguieron las estructuras *fcc*, que se pueden denominar ópalos. El siguiente paso para la obtención de los ópalos inversos fue infiltrar las capas finas de PS con TiO_2 . Para ello, se sintetizó el dióxido de titanio usando el método sol-gel.

En la síntesis del TiO_2 , los reactivos utilizados fueron los siguientes: etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, 99.9%, ECP), ácido clorhídrico (HCl, 37%, ROMIL), agua desionizada ultrapura (Tipo I, 18.2M Ω ·cm a 25°C) y propóxido de titanio (IV) ($\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$, 98%, Sigma-Aldrich), siendo este último el precursor.

El primer paso en la síntesis del dióxido de titanio (IV) fue verter 5 g de propóxido de titanio (IV) sobre los que se añadió otros 5 g de etanol, todo bajo constante agitación y con atmósfera inerte de nitrógeno para evitar la hidrolización del precursor. A continuación, se añadió 1 ml de HCl poco a poco (gota a gota). Tras el ácido se añadieron 2 ml de agua desionizada también gota a gota. Durante estos dos últimos pasos también se mantuvo la agitación de manera constante y se dejó agitando por 10 minutos más. Una vez pasado ese tiempo se diluyó la solución resultante 7 veces más utilizando etanol.

Una vez obtenidos tanto los cristales fotónicos formados por nanoesferas de poliestireno como el TiO_2 -sol, el próximo paso fue la infiltración de los cristales fotónicos. Los portaobjetos que sostienen las estructuras cristalinas se colocaron con una inclinación de $\sim 5^\circ$ con respecto a la superficie. Sobre el extremo superior del portaobjetos de vidrio se vertieron 3-4 gotas de la solución de dióxido de titanio (IV) dejando que fluyesen a lo largo de la capa fina por propio efecto de la gravedad y capilaridad. De esta manera se permitió que el TiO_2 se infiltrase a lo largo de los huecos de los ópalos de PS. Una vez realizada la infiltración se dejó secar durante 24h.

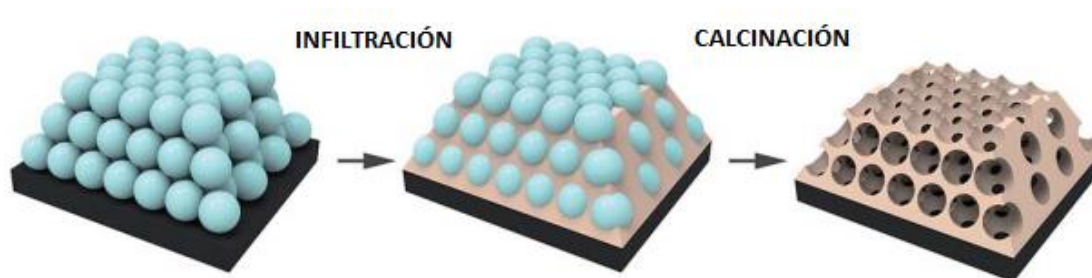


Figura 20. Proceso de formación de los ópalos inversos partiendo de ópalos artificiales [69].

Una vez infiltrados los ópalos con TiO_2 el último paso para conseguir los ópalos inversos fue la calcinación. De esta manera la estructura restante es la inversa a la inicial de las nanoesferas de PS, es decir, una estructura de ópalos inversos. Este proceso se muestra en la Figura 20. La calcinación se realiza a una temperatura máxima de 550°C , aumentando la temperatura de manera gradual y realizando paradas (valles) según se muestra en la Tabla 3.

Tabla 3. Parámetros del proceso de calcinación para la formación de los ópalos inversos.

Rampa/Valle	Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Valor Rampa ($^\circ\text{C}/\text{min}$)	Tiempo (min)
Rampa 1	25-150	2,5	50
Valle 1	150	0	30
Rampa 2	150-200	2,5	20
Valle 2	200	0	30
Rampa 3	200-250	2,5	20
Valle 3	250	0	30
Rampa 4	250-300	2,5	20
Valle 4	300	0	60
Rampa 5	300-350	2,5	20
Valle 5	350	0	30
Rampa 6	350-450	2,0	50
Valle 6	450	0	120
Rampa 7	450-550	2,0	50
Valle 7	550	0	120

4.2. Síntesis de nanopartículas de oro

Se realizó la síntesis de varios lotes de nanopartículas de oro, con la intención de infiltrarlas en los cristales fotónicos. Se utilizaron tres métodos para la síntesis de los diferentes lotes, todos ellos basados en el método desarrollado por Turkevich [52].

Mediante el método descrito por *Frens (1973)* se sintetizaron 5 de los 7 lotes de nanopartículas de oro [53]. Este método hace posible la síntesis de nanoesferas de oro de diferente diámetro. Se basa en la reducción del oro de Au^{3+} a Au^0 . Para ello se requieren dos tipos de disolución (A y B), la solución A contiene tetracloroaurato de hidrógeno (HAuCl_4) en una concentración de $10^{-2}\%$ en peso, y, en la síntesis de los diferentes lotes el volumen de la misma se mantendrá constante (50 ml). Por otro lado, la solución B contiene citrato de trisodio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}(\text{COO})_3$) en una concentración de 1% en peso, el volumen de esta disolución será el que variará para poder sintetizar las diferentes nanopartículas.

A lo largo del proceso los 50 ml de la solución que contiene el Au^{3+} se lleva a ebullición, en ese momento se añade el volumen correspondiente de la solución B. Para conseguir una mejor ebullición se añade una pieza de porcelana, a modo de piedra porosa, que permitirá que sea más homogénea, y, además, se coloca un vidrio de reloj sobre el vaso de precipitado, para minimizar la pérdida de volumen.

Tras la adición del citrato sódico, al cabo de un tiempo (que será variable en función del tamaño de la partícula que se quiera sintetizar) la disolución torna a un color azulado, que implica la creación de unas semillas de oro, de unos 5 nm, sobre las que crecerán las nanopartículas. La ebullición se mantiene, esta vez también en tiempos variables, hasta que la disolución cambie de color, que será diferente en función del tamaño, lo que indica la formación de unas nanopartículas de mayor tamaño. La relación de la síntesis se muestra en la Tabla 4.

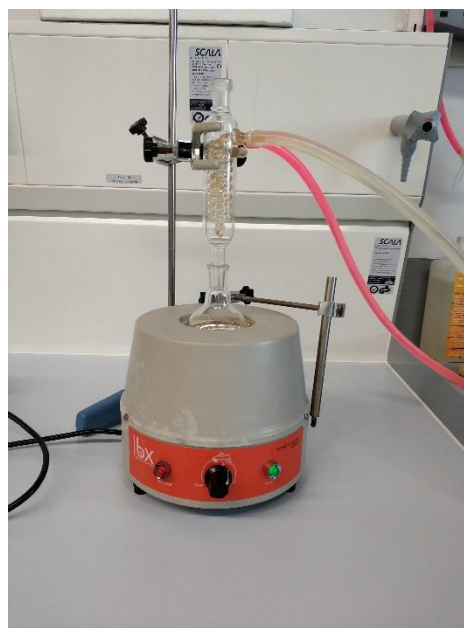


Figura 21. Set-up de la síntesis de las nanoesferas utilizando el método de Link and El-Sayed [54].

Tabla 4. Relación de volúmenes, tiempos y color de disolución en la síntesis de las nanoesferas de Au.

	V Solución A (ml)	V Solución B (ml)	t _{azul} (s)	t _{color} (s)	Color final
AuM3	50	1,00	50	240	Rojo
AuM4⁽¹⁾	50	1,00	45	300	Rojo
AuM5	50	0,16	310	1490	Gris
AuM6⁽²⁾	50	0,16	160	1640	Azul Grisáceo
AuM7	50	0,21	420	1320	Anaranjado

(1) La diferencia con AuM4 es que se le coloca un vidrio de reloj para evitar la reducción de volumen por evaporación.

(2) La diferencia con AuM6 es que se realiza con condensación por reflujo

Uno de los lotes de nanoesferas de oro se sintetizó con el método descrito por *Link and El-Sayed (1999)* [54]. Para ello se lleva a ebullición 47,5 ml de una solución de Au³⁺ que contiene 2,5 mg de Au ($2,67 \cdot 10^{-4}$ mol/L), mientras el sistema se mantiene conectado a condensación por reflujo (Figura 21) y con una piedra porosa con el fin de obtener una ebullición homogénea. Una vez está la disolución en ebullición se añaden 2,5 ml de una solución de citrato sódico en una concentración de 1% en peso. Tras añadir el citrato se deja en ebullición un total de 30 minutos, dentro de los cuales a los 30 segundos la disolución torna a un color azulado, y desde ese momento tras 1 minuto el color torna a rojo.

Otro de los lotes se sintetizó con el método descrito por *Schulz et al. (2014)* [55]. El mismo está también basado en el método Turkevich, de hecho, se trata de una modificación del mismo, y es que la adición de las disoluciones se hace de manera inversa. El *set-up* utilizado en la síntesis es el mismo de la Figura 21. De esta manera se introducen en un matraz de base redonda 150 ml de una disolución de citrato sódico ($2,2 \cdot 10^{-3}$ mol/L) y se calienta hasta llegar a ebullición, desde ese momento se mantiene durante 15 minutos antes de añadir 1 ml del precursor de HAuCl₄ ($2,5 \cdot 10^{-2}$ mol/L). Una vez añadido se mantiene en agitación intensa hasta ver el cambio de color a rojo, en ese momento se apaga la manta calefactora pero no se retira el matraz hasta que la temperatura del líquido desciende a los 70°C.

4.3. Preparación de fotocatalizador

El paso final previo a comenzar con las reacciones es la preparación de los fotocatalizadores- El fotocatalizador, como bien se ha explicado anteriormente, se trata

de un sistema formado por ópalos inversos de TiO_2 que se decoran con un metal noble, más concretamente con nanopartículas de oro.

El método utilizado se trata de un método muy sencillo, que se denomina impregnación húmeda incipiente (*Incipient Wetness Impregnation*) o impregnación seca (*Dry Impregnation*) [56]. Se trata de impregnar, en este caso, las nanopartículas de oro utilizando un volumen de disolución justo para que los poros del fotocatalizador queden impregnados, es decir, sin usar un exceso de volumen. Los sistemas Au- TiO_2 obtenidos mediante este método tienen una carga, en masa, de 1% sobre el catalizador. Para ello, se fijó el volumen de impregnación en 250 μL tras la realización de diferentes pruebas, permitiendo así asegurar que todo el cristal fotónico quedara impregnado.

Para ello, se redispersó cada uno de los lotes de nanopartículas sintetizado en diferentes volúmenes de etanol (ya que, la concentración de oro en los diferentes lotes no es la misma) hasta llegar a los 250 μL . En los casos en los que el volumen necesario del lote superaba los 250 μL necesarios, se impregnó en dos tandas. El método se trata de, mediante una pipeta pasteur, ir echando gota a gota procurando que el volumen echado se quede sobre el área del cristal fotónico. Una vez impregnados se dejaron secar a lo largo de una noche.

Para terminar, las muestras impregnadas se calcinaron a 400°C (2°C/min [57]) durante 2 horas. Esto además de eliminar cualquier posible traza de los disolventes utilizados en la impregnación, permite crear un mejor contacto entre la nanopartícula y el soporte de dióxido de titanio.

4.4. Caracterización

La síntesis de las capas finas, tanto de los ópalos de PS como ópalos inversos TiO_2 , los fotocatalizadores (Au- TiO_2) y la síntesis de las nanopartículas de oro se complementan con una caracterización para poder conocer propiedades de las mismas (forma, tamaño, estructura...).

Los ópalos de PS se caracterizaron utilizando la técnica de SEM (*Scanning electron Microscope*), para poder observar la dispersión y ordenación de las estructuras

autoensambladas. En el caso de los ópalos inversos de TiO_2 y de los fotocatalizadores (Au-TiO_2) además del SEM, se utilizó la técnica de espectroscopía de transmitancia UV-Vis (Ultravioleta-Visible). Adicionalmente con los ópalos inversos se utilizó el programa de tratamiento y análisis de imágenes *Fiji is Just Imagej* con licencia libre, para poder determinar el tamaño de los poros de las estructuras.

Para poder realizar las medidas con el SEM se utilizó un microscopio de haz de iones focalizados (*Focused Ion Beam Zeiss Neon40*) con doble columna iónica y electrónica. Las imágenes se obtuvieron a un potencial eléctrico de 5kV y en vacío de 10^{-6} - 10^{-7} mbar. Las capas finas se recubrieron con una capa de carbono para permitir que la muestra sea conductora. Además, se montaron en el portamuestras del SEM con una cinta adhesiva de carbono para mejorar aún más la conductividad.

El programa *Fiji is Just Imagej* mide los píxeles de cierta distancia seleccionada dentro de una imagen. Por lo que, a los píxeles de la escala propia de la imagen obtenida del SEM, se le adjudicaron los nanómetros correspondientes, creando así una relación píxel/nm, que permitió obtener medidas directamente en nanómetros. Para obtener una medida que representara el valor real, se midieron 100 poros en cada ópalo inverso.

En la realización de las medidas de transmitancia se empleó un espectrofotómetro UV-Visible-NIR (*Near infrared*) Shimadzu 3600. Los espectros se obtuvieron en un rango de longitud de onda de 200-800 nm, y con un ángulo de incidencia totalmente perpendicular a la superficie de la muestra. Para las medidas se utilizó un accesorio denominado “esfera integradora” modelo ISR-3100.

Las nanopartículas de oro también se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), además, también se utilizaron, por un lado, espectroscopía de absorción UV-Vis, y, por otro, el programa informático *Fiji is Just Imagej*.

En este caso, para la microscopía electrónica de barrido se usa el mismo modelo de microscopio, pero, esta vez, las imágenes se obtuvieron a potenciales eléctricos de 5kV y 20 kV. Para ello se redispersaron las suspensiones, que se encuentran en base acuosa, en etanol para poder colocarlas sobre las obleas de silicio, que estas se encuentran adheridas a los portaobjetos mediante un pegamento a base de plata, con el fin de mantener la conductividad. El programa *Fiji is Just Imagej* se utilizó para medir el tamaño

de las nanopartículas de oro. Para ello se midió un mínimo de 75 nanoesferas para poder obtener una media representativa de la población de las mismas.

En cuanto a la espectroscopía de absorción UV-Vis se realizaron las medidas, en un rango de longitud de onda de 300-800 nm, de las disoluciones que contenían las nanopartículas de oro. Teniendo en cuenta el intenso color de algunas de las disoluciones se decidió diluirlas 10 veces a fin de poder visualizar mejor los resultados. Las muestras de nanoesferas que se diluyeron fueron las siguientes: AuM1, AuM2, AuM3 y AuM4.

4.5. Reacciones fotocatalíticas

Las reacciones fotocatalíticas se realizaron a temperatura ambiente y a presión atmosférica. Se utilizó un microrreactor hecho a base de aluminio, que fue fabricado anteriormente por la Dra. Alejandra Castedo (Figura 23) siendo utilizado como parte de la metodología del capítulo 6 de su tesis doctoral [51].

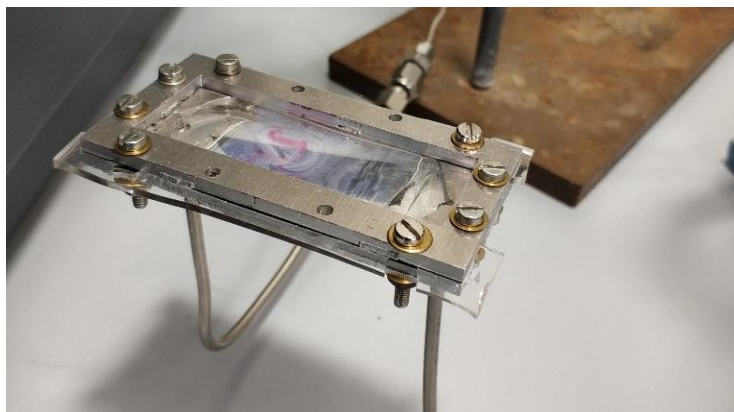


Figura 23. Microrreactor utilizado en las fotorreacciones.

En el *set-up* utilizado en las reacciones se hizo pasar un flujo de argón de 20 ml/min a través de un burbujeador que contenía una mezcla de agua y etanol en una proporción molar de 90:10. Este flujo entra en el reactor y en su salida es conducido a un cromatógrafo de gases Agilent 490 Micro GC que está equipado con columnas MS 5 Å, Plot U y Stabilwax que realiza un análisis de los productos cada 4 minutos.

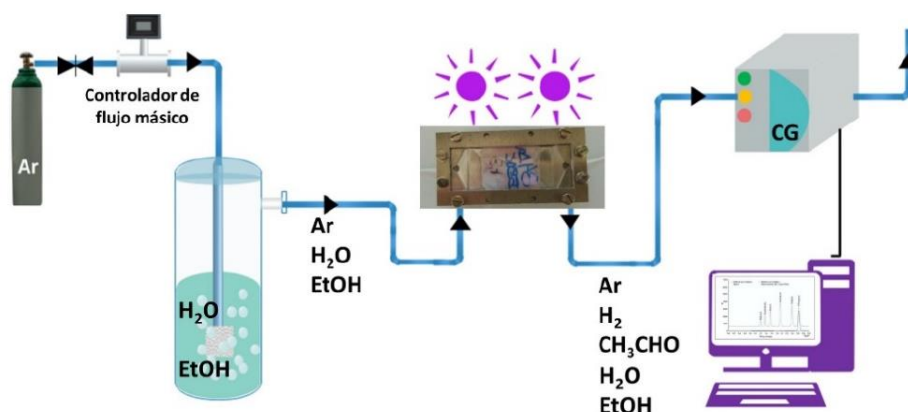


Figura 22. Diagrama de flujo de las reacciones fotocatalíticas [51].

Para poder realizar la parte de la fotocatalisis de las reacciones se utilizaron dos tipos de lámparas, una de ellas emite luz blanca, mientras que la otra emite luz UV en una

longitud de onda de 365 ± 5 nm. La luz UV se emite sobre el fotocatalizador con un ángulo de incidencia de $\sim 0^\circ$, mientras que la luz blanca se emite con un ángulo de incidencia de $\sim 45^\circ$ (Figura 24).

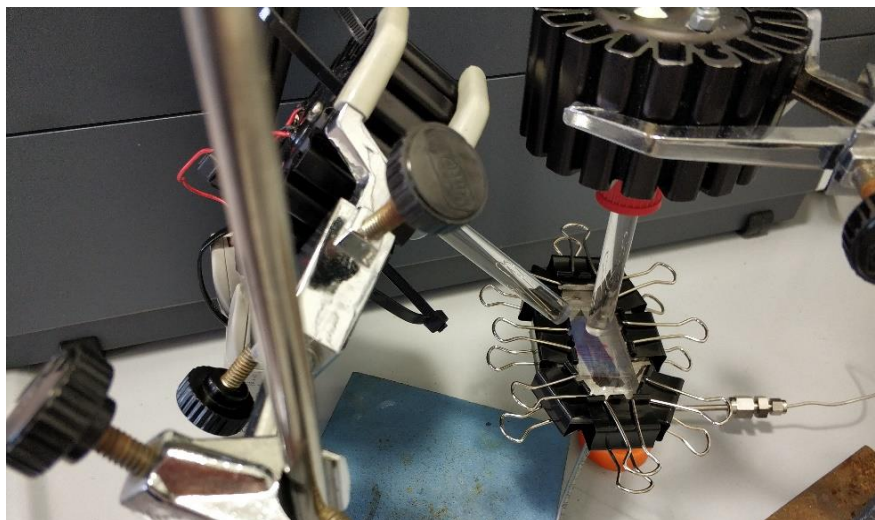


Figura 24. Montaje de las lámparas sobre el fotorreactor.

La luz incidente principal fue la ultravioleta, que es la que activa el proceso de fotocatálisis, cuando las concentraciones del flujo de salida fueran lo suficientemente constantes, se añadía la luz blanca para ver si existía algún tipo de cambio o seguía totalmente constante. Así mismo, en los casos en los que se apreciaban posibles efectos interesantes se realizaba más de una serie de cambio de luces dentro de la misma reacción, manteniendo siempre la UV encendida.

5. Resultados y discusión

5.1. Caracterización de los ópalos de Poliestireno

Se sintetizaron dos tipos de ópalos de poliestireno, tal y como se ha explicado en el apartado 4.1, que serían la base para poder formar los cristales fotónicos de TiO_2 . En su caracterización se utilizó la técnica que se especifica en el apartado 4.4, SEM.

La Figura 25 muestra la apariencia de las capas finas de PS, en la imagen ambas tienen una incidencia directa de luz con un ángulo de $\sim 0^\circ$. El color que muestran corresponde con la posición de la PBG de cada una de las estructuras, lo que significa que en cada caso la longitud de onda que refleja la estructura es diferente, lo que le confiere ese característico color.

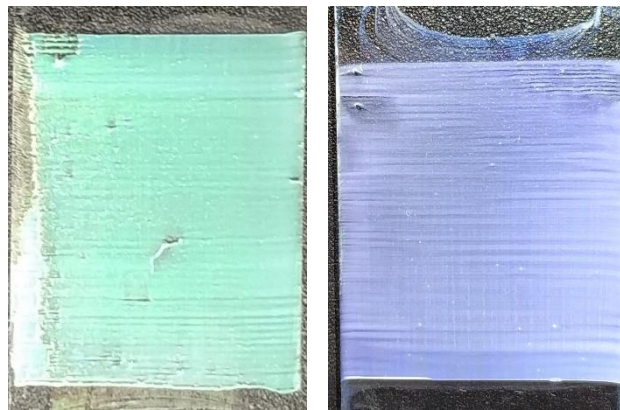


Figura 25. A la izquierda el ópalo de PS O155 y a la derecha el ópalo de PS O240. ambos con incidencia de luz en un ángulo de

Primeramente, se tomaron imágenes con el microscopio (Figura 27) para poder determinar cuál es la estructura que adoptan las nanoesferas. Como se puede observar en la cara visible de ambas muestras el tamaño de las nanoesferas es diferente, siendo mayor en el caso de la muestra O240.

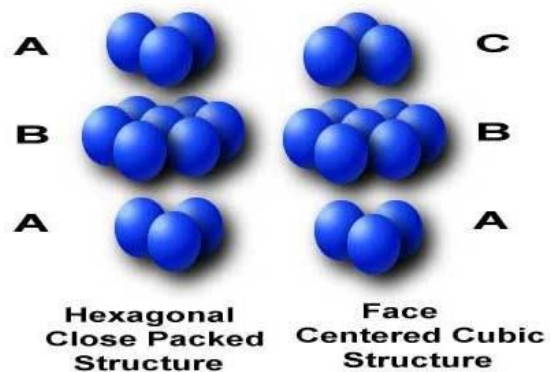


Figura 26. Ordenación de las capas de las estructuras hcp (Hexagonal Close Packed) y fcc (Face Centered Cubic).

Sin embargo, la estructura que muestran parece ser la misma. La ordenación puede corresponder con dos tipos de estructura, por un lado, la *fcc* y por otro la *hcp* (*Hexagonal Close Packed*), ya que sea cual sea el caso ambas estructuras pueden mostrar una de las capas en las que una de las nanosferas está rodeada por otras 6 nanosferas con una forma hexagonal (Figura 26). Por términos energéticos es más probable que la estructura finalmente conseguida sea la *fcc*.

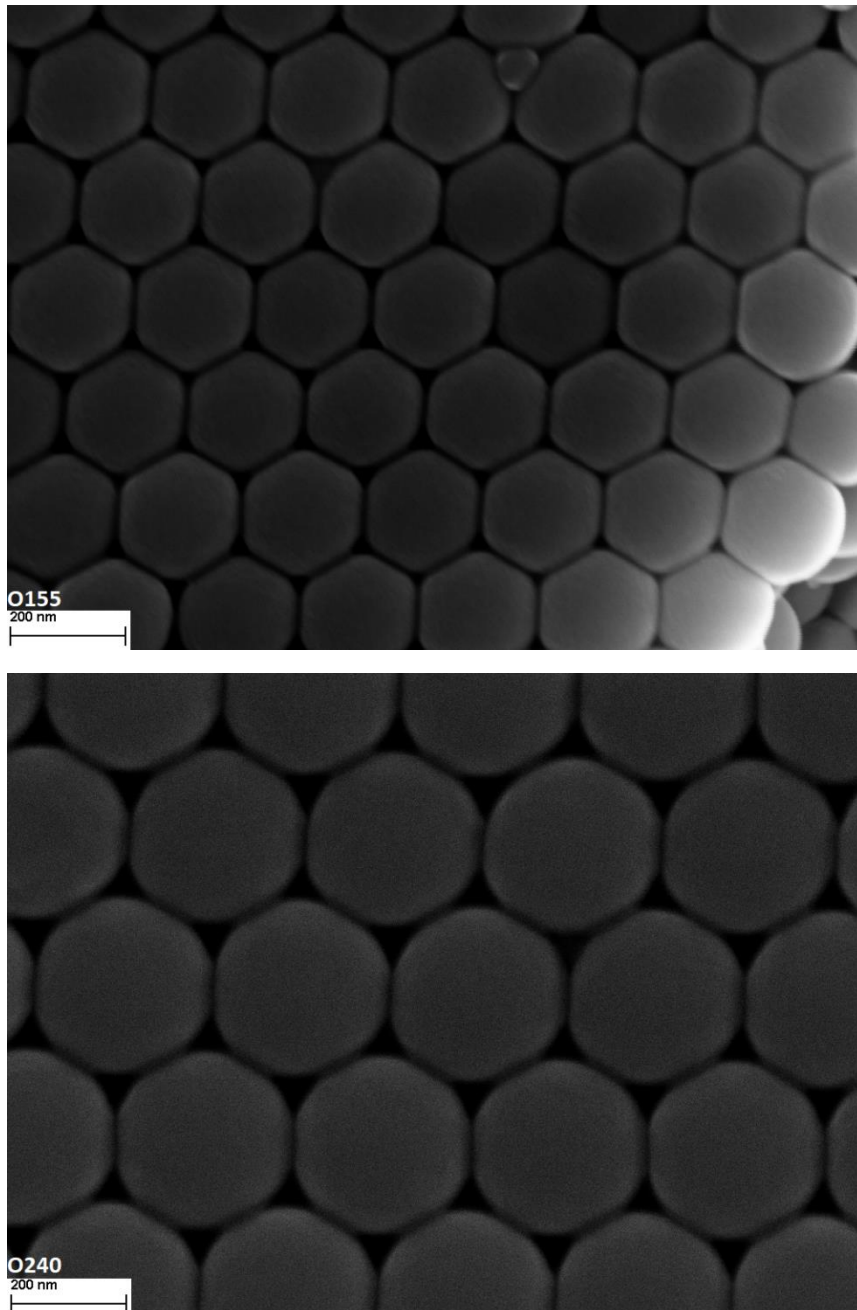


Figura 27. Imágenes tomadas en SEM a 200.000 aumentos y 5kV. Arriba: Ópalo PS O155. Abajo: Ópalo PS O240.

5.2. Caracterización de los ópalos inversos de TiO_2

A la hora de caracterizar los ópalos inversos de TiO_2 se tomaron fotos con el SEM para poder observar la estructura final obtenida. Así mismo la Figura 28 muestra dichas imágenes para los dos tipos de cristales fotónicos, el primero utilizando el O155 como molde, mientras que el segundo utiliza el O240.

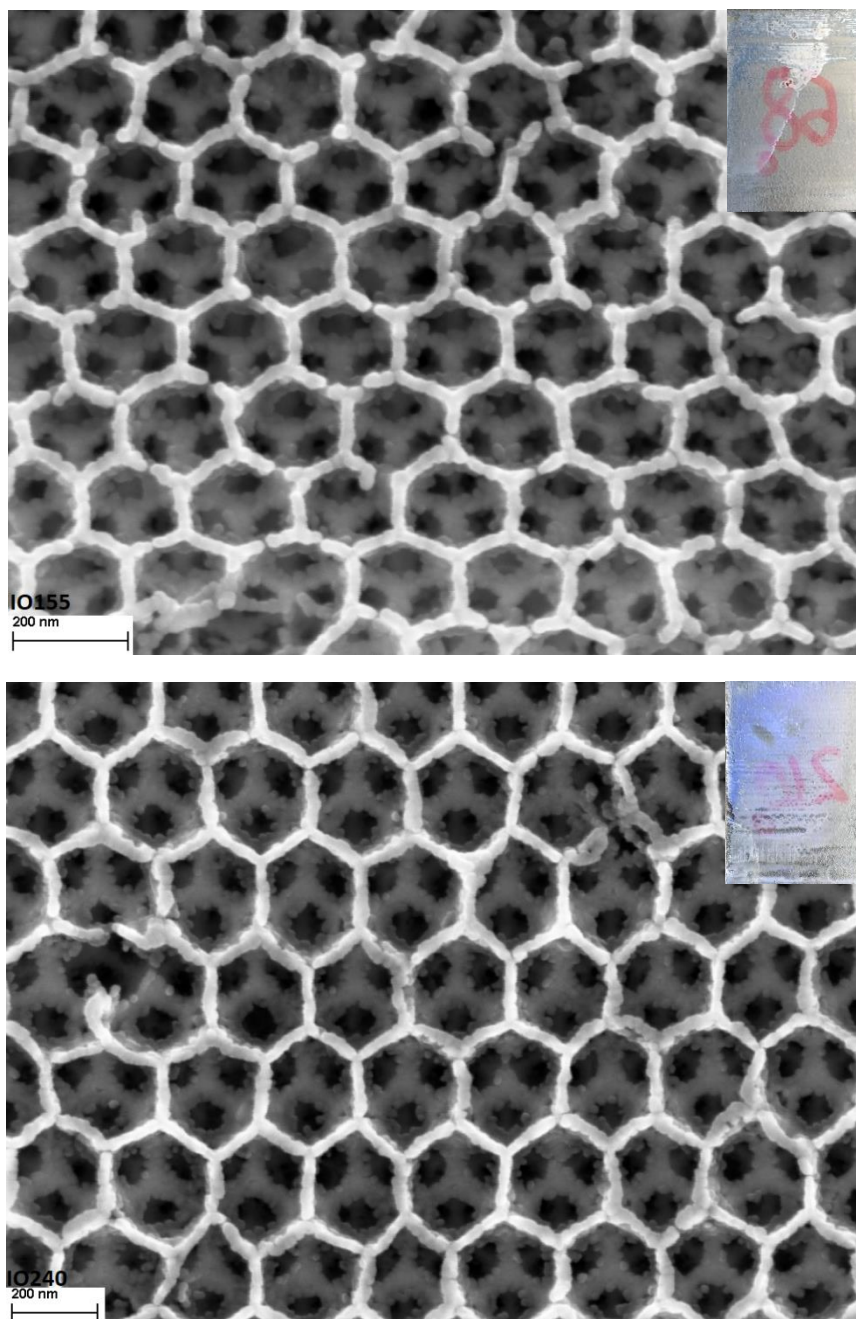


Figura 28. Imágenes tomadas en SEM a 200.000 (Arriba) y 150.000 (Abajo) aumentos y 5kV. Arriba: IO155. Abajo: IO240.

De la misma manera que en la caracterización de los ópalos de PS se ha podido observar que el O240 tenía unas esferas de mayor tamaño que el O155, en este caso, a tratarse

de la estructura inversa el tamaño de los poros respeta esa diferencia de tamaño. Es decir, los macroporos de IO240 son mayores que los de IO155. Para corroborarlo de una manera más cuantitativa, se tomó la medida de los macroporos de ambos cristales fotónicos directamente de las imágenes tomadas con el SEM. Los resultados obtenidos fueron 155 ± 15 nm para IO155 y 240 ± 13 nm, de manera que se confirma la diferencia de tamaño.

En cuanto, a las estructuras obtenidas, en el apartado anterior se ha comentado que las estructuras podrían ser *fcc* o *hcp*, sin embargo, esas imágenes no han dejado claro la estructura final, ya que solo se podía ver una cara. En este caso, Figura 28, se pueden diferenciar dos caras, aun así, no permitiría diferenciar entre *fcc* o *hcp*. Sin embargo, de una manera no tan nítida como las dos primeras capas, se pueden diferenciar unas líneas claras que corresponderían con las aristas de TiO_2 de una tercera capa. Asumiendo que esto es cierto, se puede ver que ninguna de las tres caras es igual entre sí, por lo que asumiríamos una ordenación de capas ABC, que de acuerdo con la Figura 26, corresponde con una estructura *fcc*.

Se realizaron medidas de espectroscopía UV-Vis con el objetivo de conocer la posición en la que se encontraba la PBG de cada uno de los cristales fotónicos. Debido a que el sistema completo tenía poca opacidad, se optó por hacer medidas de transmitancia (T%), que luego se convirtieron a reflectancia (R%). Para ello se utilizó la siguiente relación:

$$R(\%) = 100 - T(\%) \text{ [58]}$$

La Figura 29 muestra los espectros UV-Vis de ambos ópalos inversos, la línea naranja corresponde con el IO240 mientras que la azul corresponde con IO155. Se observa un máximo de reflectancia para el IO240 en una longitud de onda de 425 nm, que corresponde con la longitud de onda de su PBG. El color azul/morado de la muestra IO240 (Figura 28) encaja con la longitud de onda de la luz reflectada. En caso de IO155, no se aprecia ningún máximo, lo que significa que su PBG está por debajo de 360 nm y queda solapada con la subida repentina del espectro, debida al band gap del TiO_2 , asique no es posible identificarla, por eso mismo tampoco se aprecia que refleja ningún color en particular.

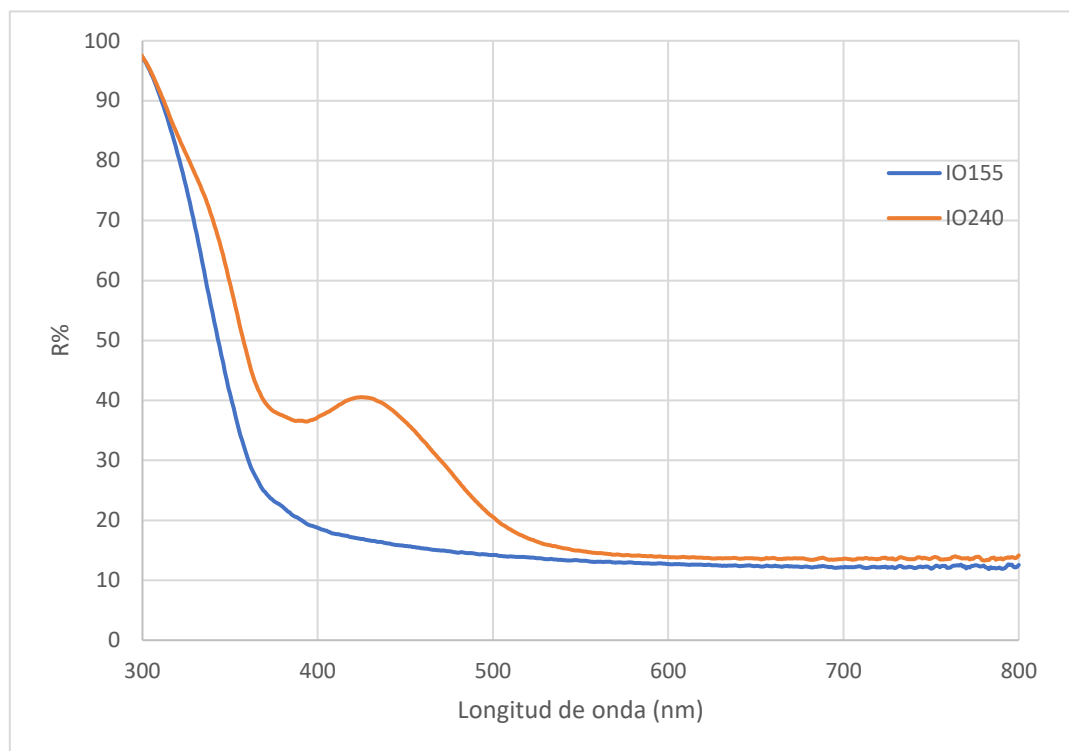


Figura 29. Espectros de reflectancia (R%) de IO155 (Azul) e IO240 (Naranja).

5.3. Caracterización de las nanopartículas de oro

Las nanopartículas de oro se caracterizaron por SEM, para conocer tamaño y forma, y también, permitió realizar un análisis de difracción de rayos X (XRD) para confirmar que las nanoesferas observadas estaban compuestas por oro. Además, se utilizó la espectroscopía de absorción UV-Vis, que permitió conocer la longitud de onda en la que se encontraban los máximos de absorción para cada una de las muestras.

El análisis XRD se realizó tan solo para una de las muestras, ya que las diferentes muestras compartían un mismo método de síntesis a pesar de obtener tamaños de partícula diferente, tal y como se ha explicado en el apartado 4.2. La Figura 30 muestra el correspondiente difractograma de una de las muestras, más concretamente a la AuM4. Además del oro, también existe presencia de silicio, pero, esto no significa que la muestra tenga silicio, que es el material de la oblea sobre la que se deposita la muestra.

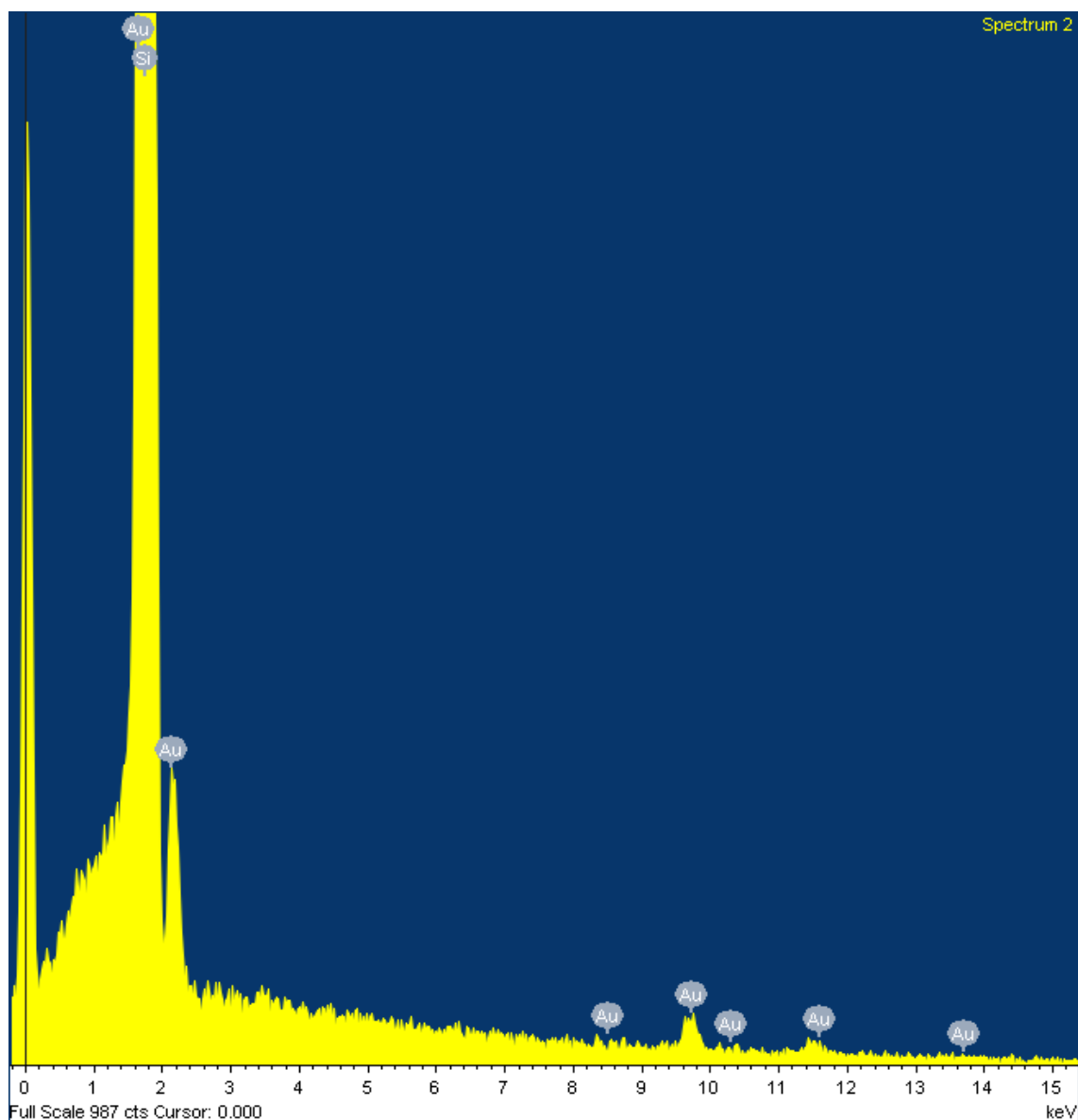


Figura 30. Difractograma de Rayos X (XRD) de la muestra AuM4.

Las imágenes tomadas en el SEM se realizaron a un potencial eléctrico de 20 kV y, en algunos casos, con detección de electrones retrodispersados (*backscattering*). Teniendo en cuenta que los átomos pesados producen una mayor de electrones retrodispersados, el empleo de este tipo de detectores permite diferenciar mediante contraste la composición de diferentes elementos de las imágenes. En este caso, se pudo diferenciar ya que las partículas que brillaban con mayor intensidad eran las de oro.

La Figura 31 muestran algunas de las imágenes tomadas con el SEM. Cabe destacar que no todas se realizaron con el mismo aumento, ya que esto se hizo en función del tamaño y la dispersión de las nanopartículas a lo largo de la muestra. Por otro lado, la Tabla 5

recoge, a modo de resumen, las características de forma y tamaño de cada una de las muestras de oro. El tamaño de las nanopartículas se midió directamente sobre las imágenes del SEM.

Las muestras tienen una nomenclatura que las ordena en función del tamaño de cada una de ellas, siendo las AuM1 las más pequeñas y las AuM7 las de mayor tamaño. Como se puede observar las nanopartículas con un mayor una forma más uniforme son las AuM1, AuM2, AuM3 y AuM4, por el contrario, las demás muestras (AuM5, AuM6 y AuM7), son más polimórficas, mostrando un gran abanico de formas.

Otro de los efectos notorios es que a medida que aumenta el tamaño de las nanopartículas, menos pobladas están las mismas. Este es un efecto lógico, puesto que todas ellas llevan una misma cantidad de oro en su síntesis. Una nanopartícula de mayor tamaño, implica una mayor cantidad de oro para formarse, por lo que partiendo de una misma masa inicial se formarán menos nanopartículas. También comentar, que las nanopartículas más grandes, muestran también una gran dispersión de tamaños, como demuestra la desviación estándar de las mismas.

Tabla 5. Características de los diferentes lotes de nanopartículas sintetizados.

Muestra	Tamaño	Forma	λ_{ABSmax} (nm)
AuM1	$15,5 \pm 2,4$ nm	Esferas	520
AuM2	$19,8 \pm 3,5$ nm	Esferas	521
AuM3	$44,1 \pm 8,1$ nm	Semi-esferas	532
AuM4	Eje largo: $73,7 \pm 19,1$ nm Eje Corto: $46,2 \pm 10,5$ nm	Habas	555
AuM5	$127,8 \pm 19,6$ nm	Polimórficas	-
AuM6	$130,2 \pm 64,7$ nm	Polimórficas	-
AuM7	$162,9 \pm 64,7$ nm	Polimórficas	-

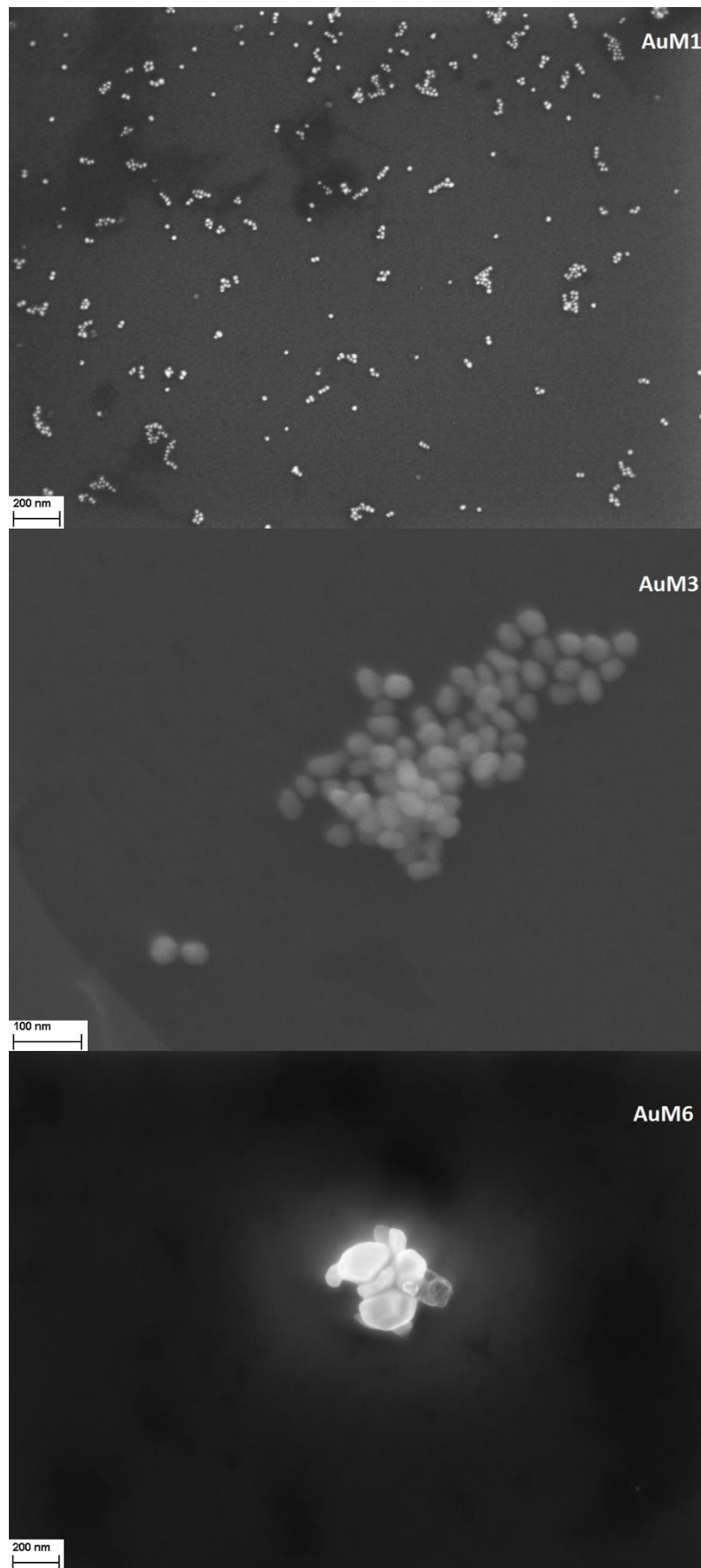


Figura 31. Imágenes de SEM de las muestras AuM1, AuM4 y AuM5.

La caracterización de las nanopartículas finalizó realizando una espectroscopía de absorción UV-Vis Figura 32. Tal como se explica en el apartado 4.4 se realizó un barrido de longitudes de onda que van de 300 nm a 800 nm. El objetivo de esta prueba era poder localizar el punto de absorción máxima (*Localized Surface Plasmon Resonance*), que la posición de la misma varía según tamaño y forma de la nanopartícula [59]. Las longitudes de onda en las que se consiguen esos puntos máximos se recogen en la Tabla 5. Claramente se observa que a medida que aumenta el tamaño de las nanopartículas la posición del plasmón se desplaza a la derecha, hacia longitudes de onda más altas.

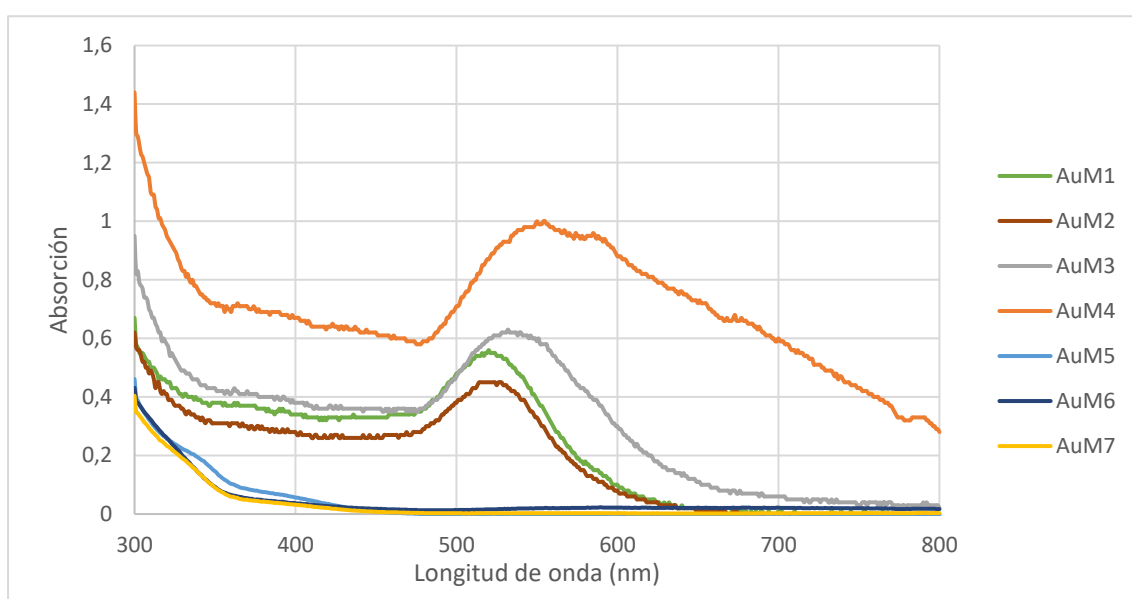


Figura 32. Espectros de absorción de las 7 muestras de nanopartículas de oro.

Sin embargo, los lotes de nanopartículas sintetizados que muestran mayor tamaño, no permiten ver claramente ningún plasmón, esto se debe a que la población de nanopartículas en las muestras AuM5, AuM6 y AuM7, es mucho menor que en las demás, por lo que en la medición no se consigue detectar. Comentar que los resultados obtenidos en este sentido, concuerdan con los reportados por *Link & El-Sayed* [54], por lo que, siguiendo esa línea, acorde con su tamaño y los resultados de *Link & El-Sayed* [54] estas muestras podrían presentar su plasmón en longitudes de onda superiores a 575 nm.

5.4. Caracterización de los fotocatalizadores Au/TiO₂

Como en los dos apartados anteriores se han utilizado las mismas técnicas, SEM y espectroscopía UV-Vis.

Las imágenes de SEM se obtuvieron con el objetivo de observar la calidad de dispersión de las nanopartículas de oro a lo largo del fotocatalizador de TiO₂. Para ello, se escogieron 3 catalizadores Au/TiO₂ variando de cristal fotónico y de nanopartículas, estas últimas son de las más pequeñas (AuM2), de tamaño medio (AuM4), y de las más grandes que se han sintetizado (AuM6). En este caso también se utilizó el detector de electrones retrodispersados, para que fuera más fácil diferenciar las nanopartículas en las estructuras de los cristales fotónicos.

La Figura 33 muestra las tres imágenes tomadas de los sistemas Au/TiO₂. En el caso de IO240+AuM1, la imagen está tomada a 65.000 aumentos y con un potencial eléctrico de 20 kV. En esta se observa una dispersión muy homogénea de las nanopartículas sobre la estructura tridimensional del cristal fotónico. En la siguiente, IO240+AuM4 se realizó con el mismo potencial eléctrico, pero a 10600 aumentos. La dispersión es menos homogénea que en el caso anterior, pero se puede considerar que es buena. Por último, la imagen de la IO155+AuM6 se realizó a 12800 aumentos. En este caso, la dispersión es deficiente, ya que no se puede considerar nada homogénea. Tan solo se ven unas nanopartículas dispuestas de manera totalmente aleatoria a lo largo de la estructura.

Un efecto a nivel general, y representativo de todas las muestras es el efecto del tamaño de las partículas sobre la homogeneidad de la dispersión de las mismas. Esto concuerda totalmente con lo comentado en el apartado 5.3 sobre a las nanopartículas de oro. Y es que, se usó una misma cantidad de oro a la hora de impregnar los cristales fotónicos (de manera que quedara una relación de 1% en peso). Por lo que, al impregnar todas las muestras con una misma masa de oro, las nanopartículas más pequeñas estarán más pobladas a lo largo de un mismo cristal fotónico, mientras que según aumenta el tamaño, la población ira disminuyendo provocando que esa homogeneidad disminuya (IO240+AuM4). Llega un punto en el que al aumentar el tamaño de las nanoesferas la población es tan baja que llegan a depositarse de manera muy poco homogénea (IO155+AuM6).

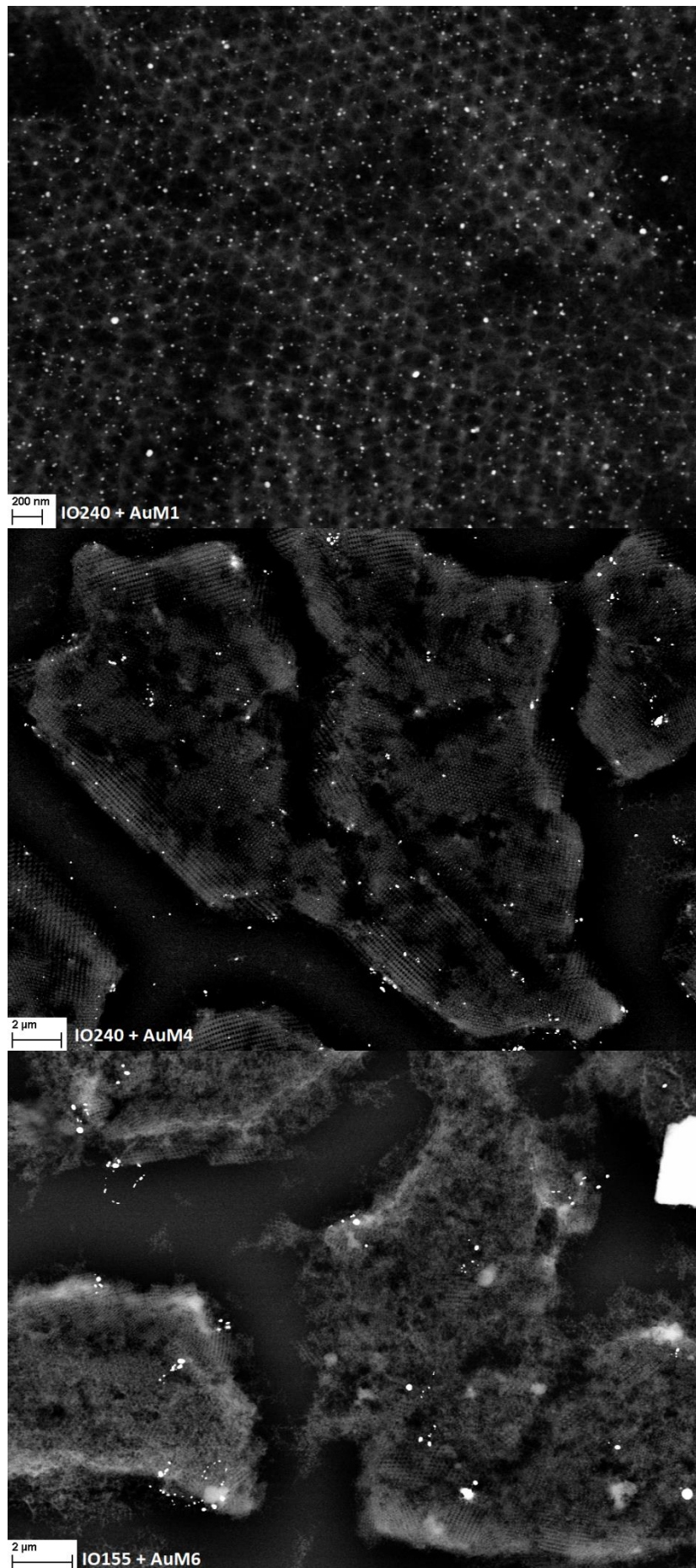


Figura 33. Imágenes de SEM de los diferentes sistemas Au/TiO₂. Primera: IO240+AuM1. Segunda: IO240+AuM4. Tercera: IO155+AuM6.

La espectroscopía UV-Vis se realizó para poder comprobar si tanto la PBG del cristal fotónico como el plasmón de las nanopartículas de oro se hubiera desplazado de la longitud de onda en la que se encontraban inicialmente.

La Figura 34 muestra la comparación de los diferentes sistemas Au/TiO₂ con el cristal fotónico IO240. Existen dos cosas a destacar, por un lado, la posición de la PBG de cada uno de los sistemas no ha sufrido desplazamiento en comparación con IO240 que no posee nanopartículas de oro depositadas, y se mantiene sobre los 425 nm. Por otro lado, la posición del plasmón apenas se aprecia debido a que la cantidad de nanopartículas en cada uno de los ópalos inversos es tan baja que no es apreciable en el espectro. Pero, *a priori*, no existe ningún motivo por el que la posición del plasmón deba desplazarse, así que se asume que no se ha desplazado.

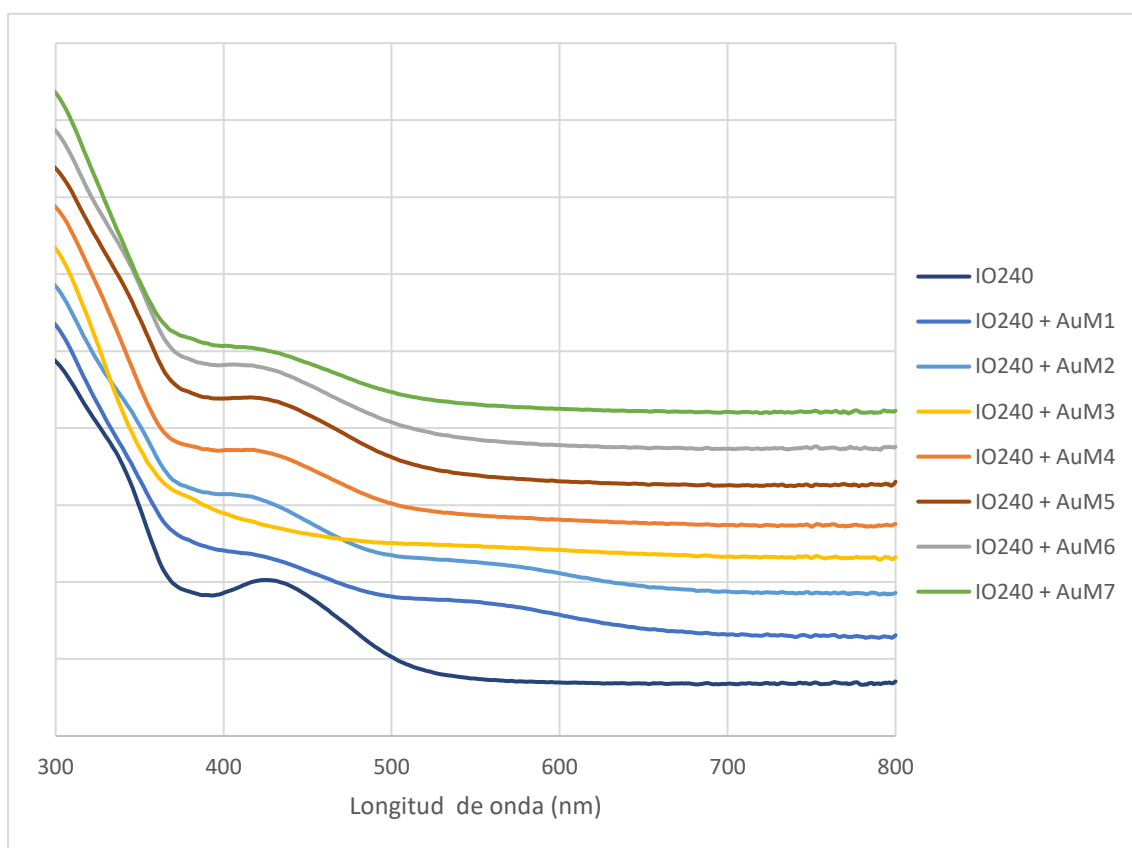


Figura 34. Espectro de reflectancia que compara IO240 con cada uno de los Au/TiO₂ (IO240+AuMX).

Pasando al IO155 y los catalizadores creados con las nanopartículas de oro, la Figura 35 muestra la comparación entre IO155 y cada uno de los IO155+AuMX. En este caso, y como se ha visto en la caracterización de los ópalos inversos (Apartado 5.2), la PBG de

IO155 no se puede ver ya que se encuentra por debajo de 350 nm que es donde la reflectancia tiene esa fuerte subida. Y como ha ocurrido en el caso anterior (IO240+AuMX) las nanopartículas depositadas no tienen la población suficiente sobre los cristales fotónicos como para que el pico de su plasmón sea apreciable en el espectro. Aun así, se mantiene el mismo argumento y se puede asumir que el plasmón no ha sufrido ningún desplazamiento.

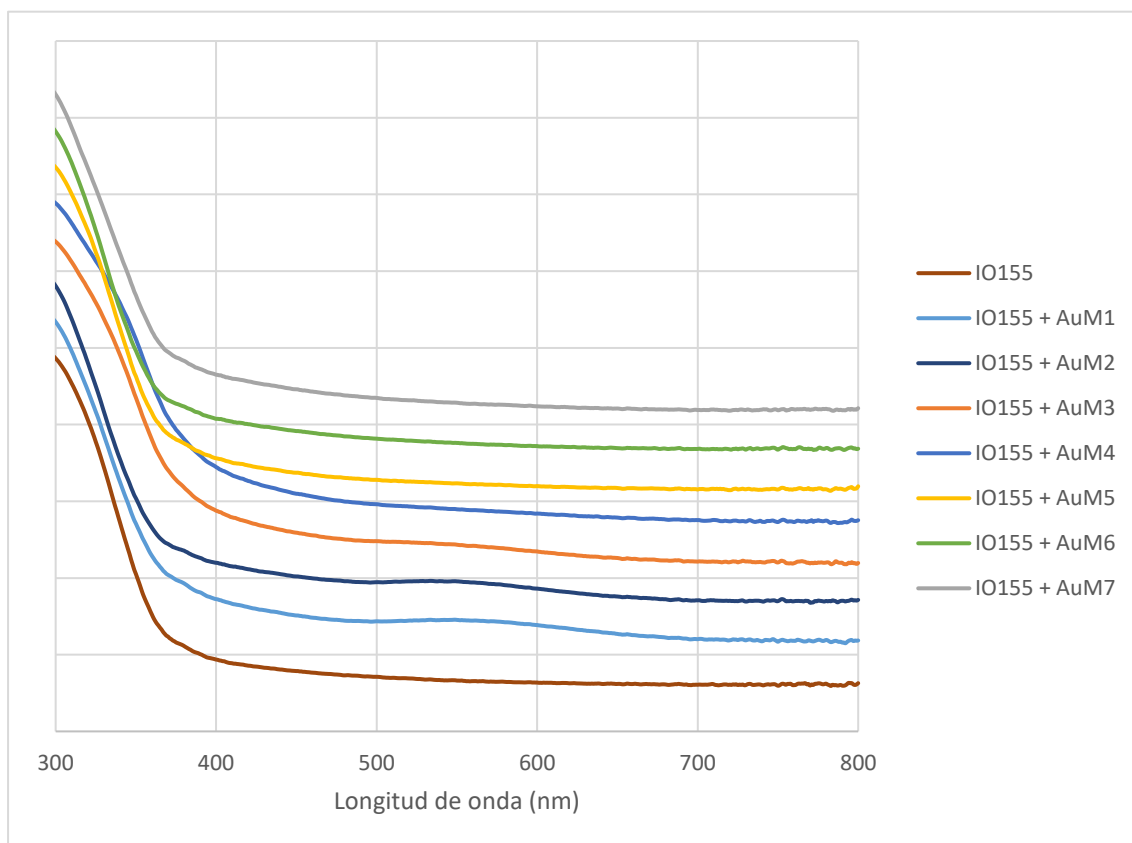


Figura 35. Espectro de reflectancia que compara IO155 con cada uno de los Au/TiO₂ (IO155+AuMX).

Una de los objetivos de infiltrar las nanopartículas de oro en los cristales fotónicos era observar un posible *Slow Photon Effect*. Tal y como se ha explicado en el apartado 3.2.2.1 este efecto podría aumentar la eficiencia fotocatalítica de los ópalos inversos. Este efecto se da cuando el plasmón de la nanopartícula coincide con uno de los bordes de la banda PBG del cristal fotónico. Este posible efecto es otro de los que se comprobó mediante el uso de esta técnica. Así mismo en la Figura 36 **Error! No se encuentra el origen de la referencia.** contiene los espectros de absorción de las diferentes nanopartículas junto con el del cristal fotónico IO240.

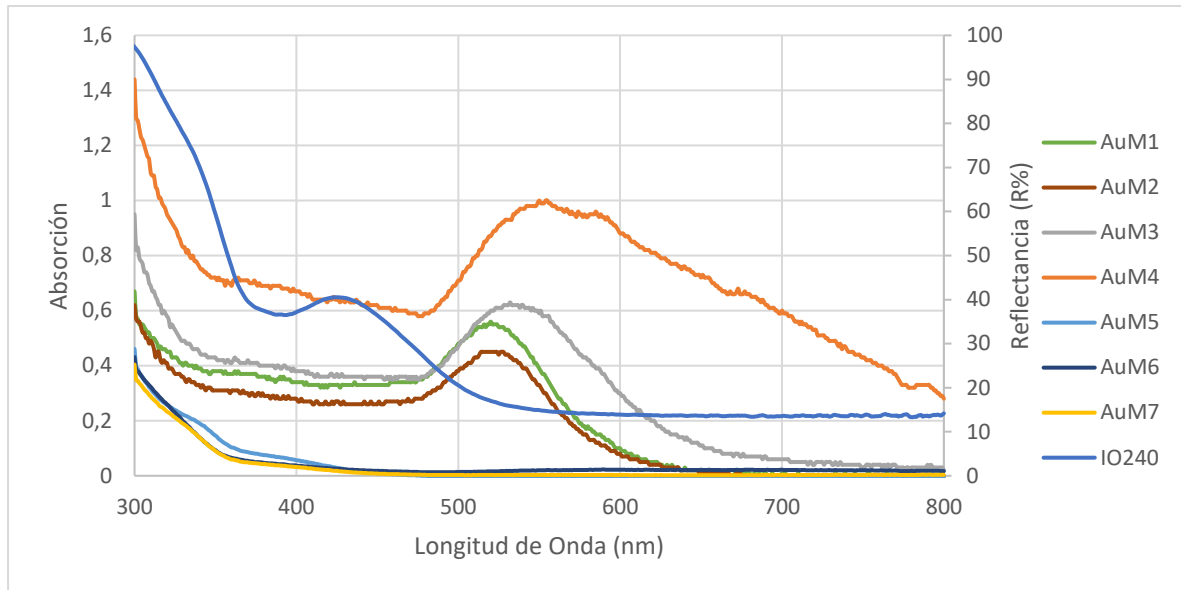
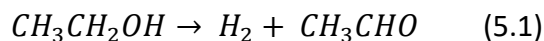


Figura 36. Espectro de absorción de las nanopartículas de oro (Eje izquierdo) junto con el espectro de reflectancia del IO240 (Eje derecho).

En este caso, se observa que existe un solapamiento de los plasmones de las diferentes nanopartículas de oro con los bordes de la PBG del cristal fotónico, en un rango cercano a los 480-490 nm, por lo que puede que en el desarrollo de las reacciones el *Slow Photon Effect* tenga lugar. Por otro lado, teniendo en cuenta que la PBG del IO155 se encuentra por debajo de los 350 nm se descarta un posible *Slow Photon Effect*.

5.5. Producción de Hidrógeno mediante reacciones fotocatalíticas

La producción de hidrógeno se realizó mediante reacciones fotocatalíticas a partir de etanol. La reacción global que ocurre en el proceso es la siguiente:



En la reacción al partir del etanol se obtiene hidrógeno y además acetaldehído (CH_3CHO). Comentar que, en este estudio, no ha sido posible detectar hidrógeno como producto de las reacciones. Se puede asegurar que la reacción tiene lugar, ya que el cromatógrafo es capaz de detectar acetaldehído, prueba irrefutable de la reacción. Sin embargo, la no detección del hidrógeno por parte del cromatógrafo se debe a la interacción con el material que forma el fotorreactor, que está hecho de aluminio. A medida que se produce el hidrógeno, este es consumido instantáneamente por el aluminio del fotorreactor, creando así hidruros de aluminio (AlH_3) [60]. Esto hizo que fuera necesario cuantificar la producción de hidrógeno a partir de la cantidad, en moles, producida de acetaldehído ya que la estequiometría de la reacción es 1:1.

Los resultados de producción de hidrógeno se muestran en unidades de μmol de hidrógeno por minuto y gramo de catalizador ($\mu\text{mol}/\text{min}\cdot\text{g}_{\text{cat}}$).

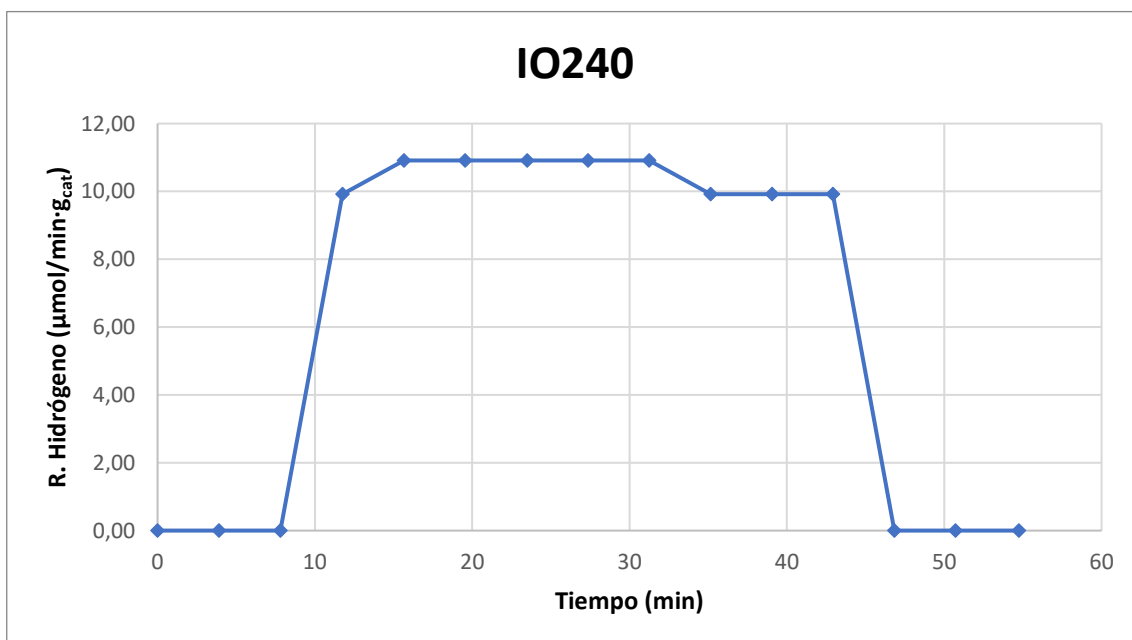


Figura 37. Producción fotocatalítica de hidrógeno utilizando IO240 como fotocatalizador.

La Figura 37 muestra la actividad fotocatalítica del ópalo inverso de TiO_2 IO240, que no posee nanopartículas de oro. La producción de hidrógeno es bastante estable durante a lo largo de toda. En este caso, la única fuente de luz que incide sobre el fotocatalizador es la UV, ya que el TiO_2 no reporta resultados cuando incide la luz visible, o cuando inciden las dos a la vez. La producción de hidrógeno está sobre los $11 \mu\text{mol}/\text{min}\cdot\text{g}_{\text{cat}}$. Por otro lado, en la Figura 38 se pueden observar los resultados de la reacción cuando el fotocatalizador que se usa es el IO155, que este caso tampoco posee nanopartículas de oro. Su producción de hidrógeno se encuentra de 6 a $7 \mu\text{mol}/\text{min}\cdot\text{g}_{\text{cat}}$. La comparación entre ambos cristales fotónicos muestra una mayor actividad del IO240 que reporta resultados que duplican a los de IO155. Este efecto se debe precisamente a la superposición entre el EBG del TiO_2 como material y el PBG del cristal fotónico. La mayor actividad de IO240 puede dar lugar a pensar que cuando se observen los resultados de cada cristal fotónico impregnado con las diferentes nanopartículas, serán aquellos del IO240 los que muestren valores mucho más altos, esto se analizará más adelante.

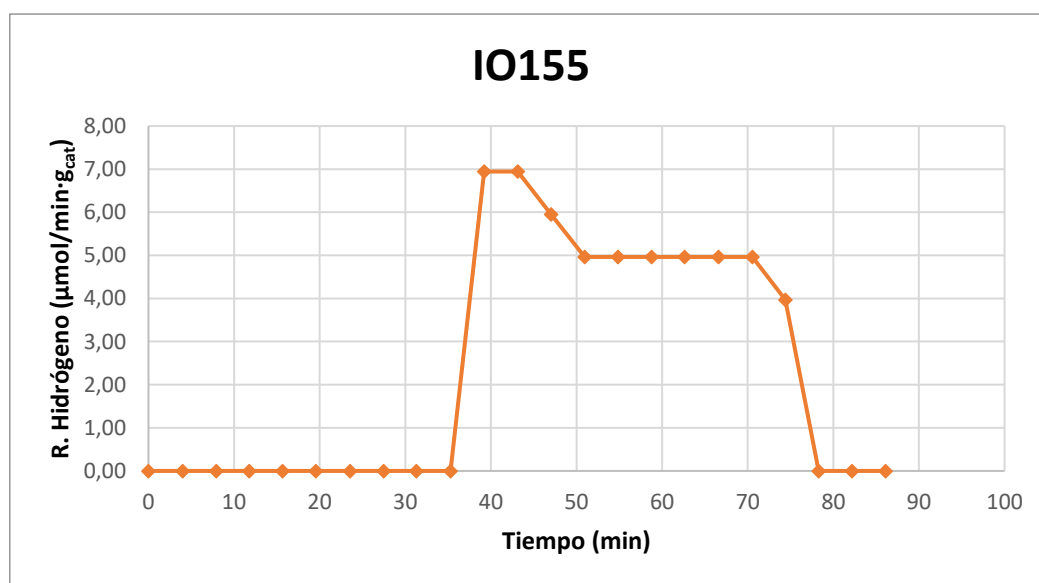


Figura 38. Producción fotocatalítica de hidrógeno utilizando IO155 como fotocatalizador.

Tras comprobar la eficiencia fotocatalítica de los cristales fotónicos puros se realizaron ensayos con cada uno de ellos impregnado con las diferentes muestras de nanopartículas de oro.

En la Figura 39 se puede observar una comparación gráfica de la producción fotocatalítica de hidrógeno a partir de los sistemas Au/TiO_2 . Se comparan los valores promedios de la síntesis y los picos máximos. Se aprecia un mismo comportamiento de

ambos casos, siendo las tendencias ascendentes o descendentes de cada momento iguales. En términos generales, y como era de esperar (según la comparación de los cristales fotónicos puros), el desempeño fotocatalítico de los sistemas Au/TiO₂ es mayor. Esto es debido, por una parte, a la mayor actividad fotocatalítica del cristal fotónico IO240, y por otra, a un posible efecto *Slow Photon* ya que, como se observa en la Figura 36, existe un solapamiento entre la banda del plasmón de las nanopartículas y la banda del PBG del IO240.

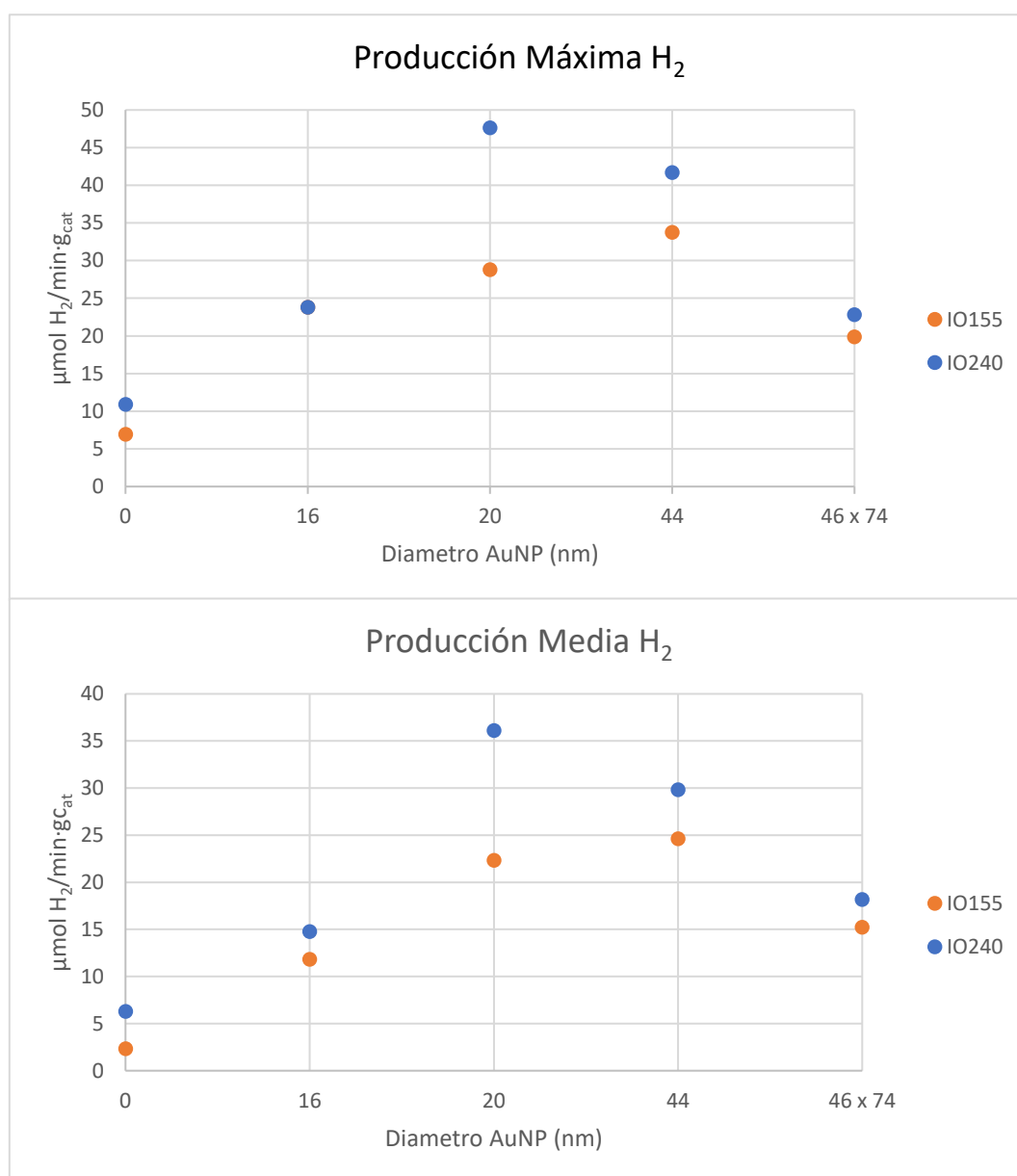


Figura 39. Producción Máxima (Arriba) y Media (Abajo) de los diferentes sistemas Au/TiO₂.

En las siguientes figuras se mostrará la producción de hidrógeno a lo largo de la reacción, donde se podrán ver diferentes efectos en función de las luces que inciden sobre las capas finas de los fotocatalizadores. Como se ha explicado en el apartado 4.5, se utilizó una lámpara UV con un ángulo de incidencia de $\sim 0^\circ$, y una lámpara de luz blanca con un ángulo de incidencia de $\sim 45^\circ$. Los tiempos de reacción varían en función del fotocatalizador utilizado, ya que cada sistema precisa de un tiempo de estabilización antes de realizar los diferentes cambios de luz incidente.

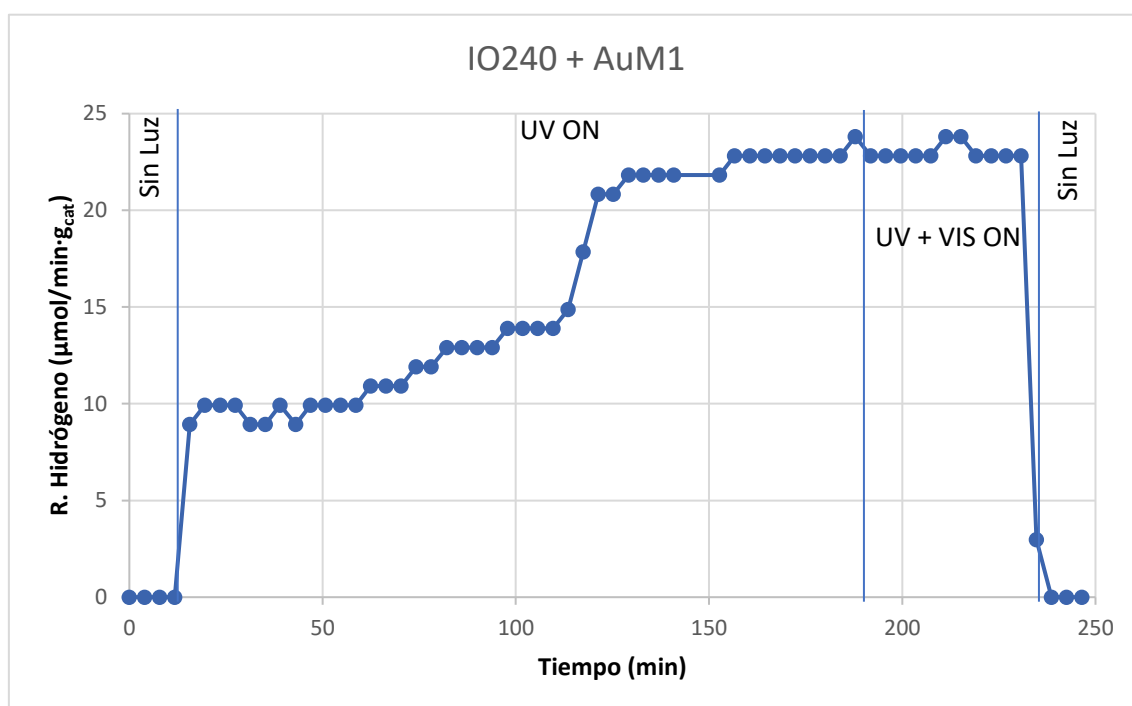


Figura 40. Producción fotocatalítica de hidrógeno a partir del sistema Au/TiO_2 IO240+AuM1.

En la Figura 40 se encuentra la producción de hidrógeno del sistema IO240+AuM1 a lo largo del tiempo, una vez se enciende la luz UV existe un gran incremento de la síntesis de H_2 , que va desde 0 hasta unos $9 \mu\text{mol}/\text{min}\cdot\text{g}_{\text{cat}}$. Cuando la luz UV comienza a incidir sobre la capa fina, comienza el proceso de fotocátalisis. También se puede apreciar que tras ese primer incremento no se detiene si no que el ascenso continúa de una manera menos pronunciada, este efecto se puede atribuir a una posible reducción de capas de óxido de oro que se hayan podido crear en la fase de calcinación. Al incidir la luz UV sobre el fotocatalizador, las capas de óxido de la superficie de las nanopartículas comenzarían a reducirse a Au^0 . Por consiguiente, este oro comenzaría su propio proceso de fotocátalisis e incrementaría la producción de H_2 a medida que se va reduciendo cada

vez más cantidad de oro. Una vez ese oro se ha reducido la generación de H_2 se mantiene constante, momento en el que se enciende la luz blanca. La incidencia de esta luz no tiene efecto alguno, ya que el ratio de producción se mantiene constante. Este mismo efecto lo muestran la IO240+AuM2 cuya figura se encuentra anexada.

En la Figura 41 se ilustra el desempeño fotocatalítico para la muestra IO240+AuM3. En este caso, se observa un efecto inicial igual que el del anterior, un primer aumento de 0 a $25 \mu\text{mol}/\text{min}\cdot\text{g}_{\text{cat}}$ seguido de una subida más lenta, que también se atribuye a la posible reducción de las capas de óxido de oro. Sin embargo, al encender por primera vez la luz blanca junto a la ultravioleta, en vez de mantenerse una concentración constante, se observa un descenso. Este efecto es difícil de explicar debido a que la producción de hidrógeno se extrapola a partir de la producción de acetaldehído, que se puede atribuir a una fotodegradación del acetaldehído a compuestos como el ácido fumárico, que no es posible detectar con el cromatógrafo empleado. A su vez, este efecto impide determinar qué es lo que realmente ocurre con el hidrógeno, es decir, si este también sufre ese decrecimiento o por el contrario aumenta (lo que podría ser un efecto *plasmonic heating*). Este mismo comportamiento lo muestran, en menor medida, los sistemas IO240+AuM4 e IO240+AuM6, cuyas figuras se muestran en el anexo.

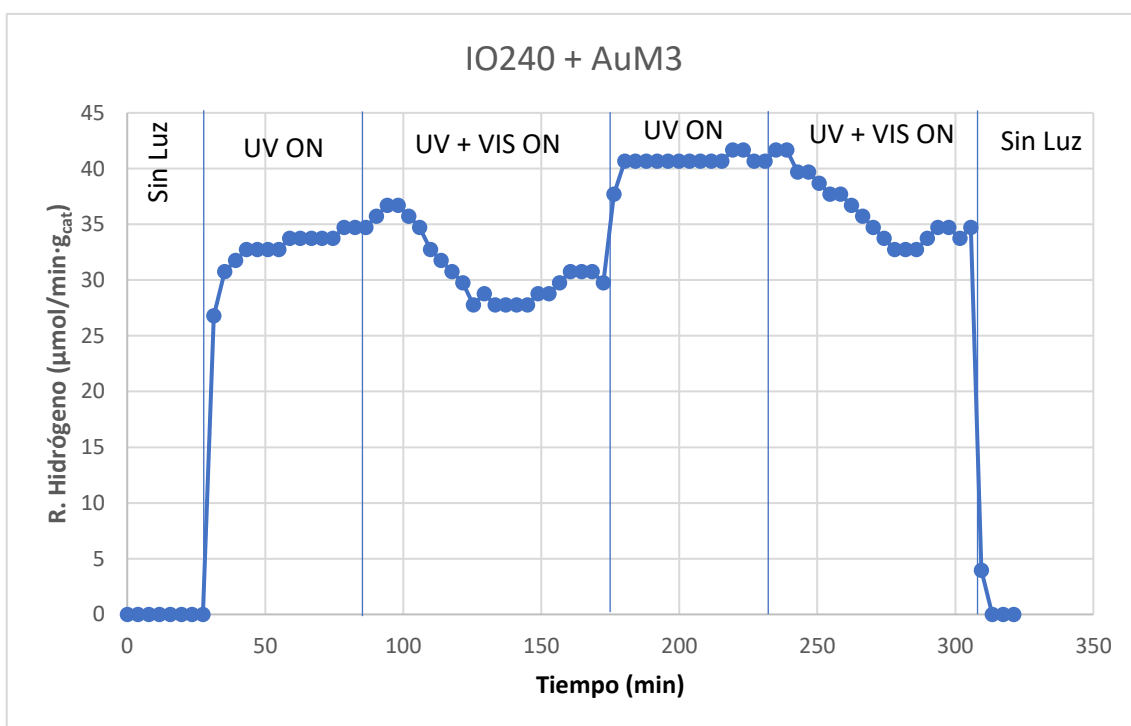


Figura 41. Producción fotocatalítica de hidrógeno a partir del sistema Au/TiO₂ IO240+AuM3.

Por último, y, para acabar con los fotocatalizadores a base de IO240, se encuentra la Figura 42, en la que se observa el comportamiento de IO240+AuM7. En este se ve un mismo comportamiento inicial con ese gran incremento desde la producción nula hasta los 20 $\mu\text{mol}/\text{min}\cdot\text{g}_{\text{cat}}$. Tras eso, y con solo la luz UV encendida vuelve a verse el incremento más pausado y constante de la curva, que, en este caso, se mantiene aun encendiendo la luz visible. Esto puede indicar dos cosas, una, es que existe una mayor cantidad de oro oxidado sobre la superficie de las nanoesferas por lo que cuesta más su reducción. Y la otra, es que la luz visible no tiene ningún efecto sobre la reacción. Este mismo efecto lo muestra la IO240+AuM5, cuya imagen se encuentra anexada.

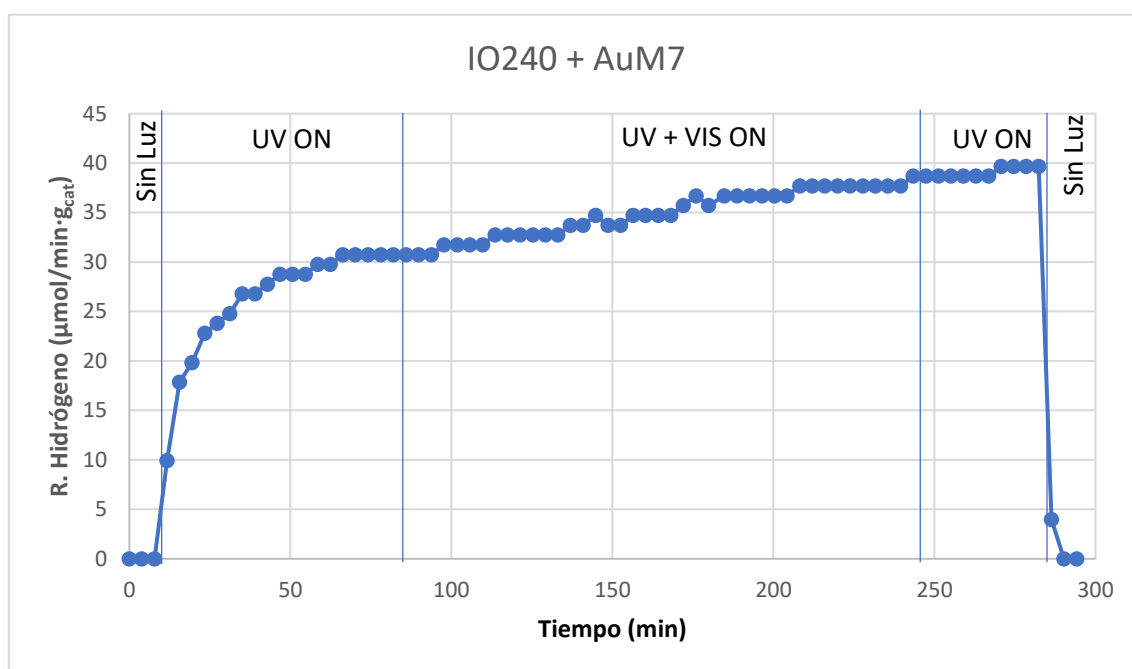


Figura 42. Producción fotocatalítica de hidrógeno a partir del sistema Au/TiO_2 IO240+AuM7.

Pasando a analizar los fotocatalizadores a base del cristal fotónico IO155, se pueden apreciar los mismos tres efectos que se han visto con los resultados de los cristales fotónicos a base de IO240.

La Figura 43 muestra el caso del fotocatalizador IO155+AuM1. Como pasa con IO240+AuM1 e IO240+AuM2, posee una primera subida (de 0 a 8 $\mu\text{mol}/\text{min}\cdot\text{g}_{\text{cat}}$) que se vuelve a asociar con la posible reducción de las capas de óxido generadas en la superficie de las nanopartículas, tras esa subida la concentración de los productos de la reacción se mantiene constante.

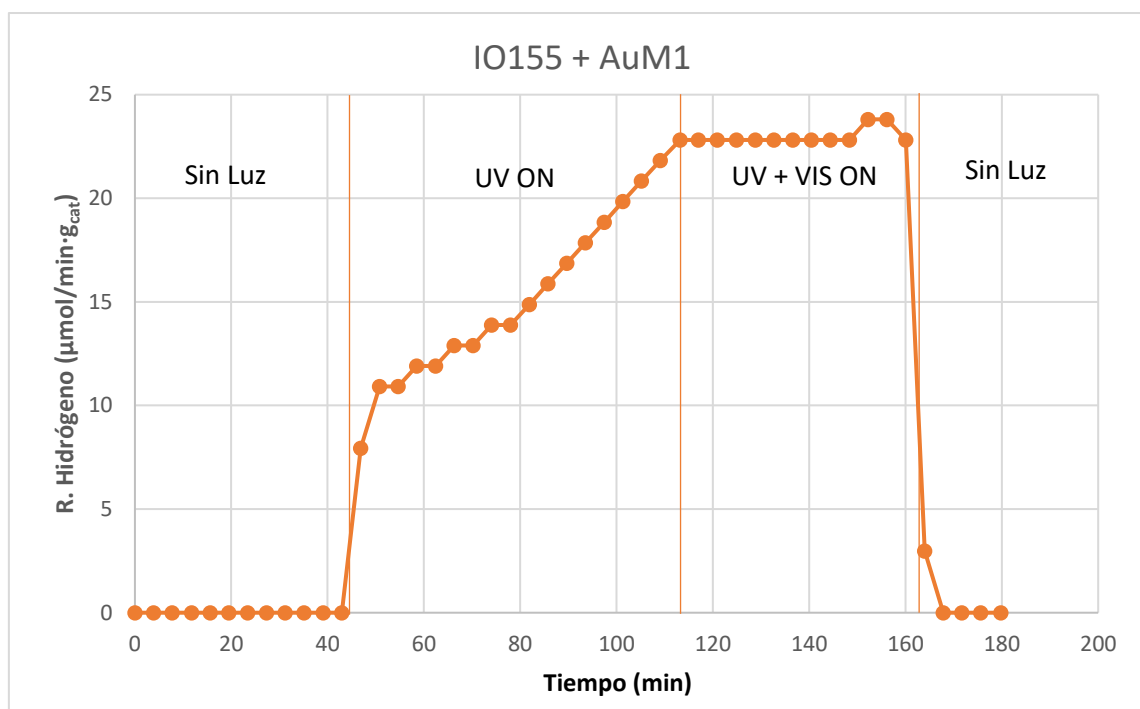


Figura 43. Producción fotocatalítica de hidrógeno a partir del sistema Au/TiO₂ IO155+AuM1.

El siguiente caso analizado es el de la Figura 44 que se trata de la muestra IO155+AuM5, en el que se vuelve a ver el efecto de la reducción de H₂ al conectar en conjunto tanto la fuente de luz UV como la visible. Como ha ocurrido en todos se sigue viendo la primera crecida rápida al recibir irradiación ultravioleta (De 0 a 18 μmol/min·g_{cat}), acompañada, a continuación, de un aumento menos rápido, pero constate, que se mantiene en el tiempo aun realizando los cambios de luz. Este efecto se vuelve a asociar con la reducción de capas de óxido en la superficie de las nanopartículas. Al igual que con esta muestra dentro de los fotocatalizadores IO155, el mismo caso se repite en IO155+AuM2 e IO155+AuM6, con una subida menos intensa que IO155+AuM5. En IO155+AuM3 ocurre igual, sumándose un pequeño efecto de reducción al encender la luz blanca, por lo que se combinan los dos casos vistos hasta el momento. Las figuras de estas muestras se encuentran anexadas.

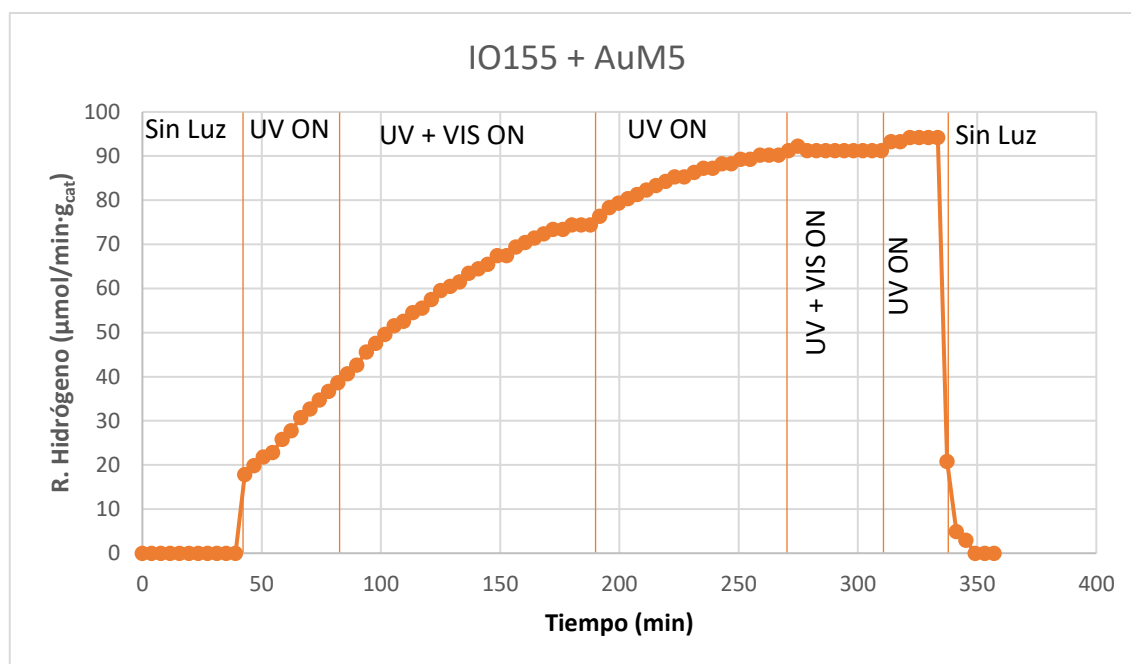


Figura 44. Producción fotocatalítica de hidrógeno a partir del sistema Au/TiO_2 IO155+AuM5

Como última observación en el grupo de fotocatalizadores IO155, está la Figura 45 que representa la producción de IO155+AuM7. Claramente es el mismo efecto que se observaba en IO240+AuM3. Es decir, al encender la luz blanca, la subida progresiva de la concentración de H_2 en el flujo de salida disminuye, relacionado por una posible degradación del acetaldehído (que es de donde se extrapola el H_2) a productos que el cromatógrafo no es capaz de detectar. IO155+AuM4 comparte el mismo efecto, la figura correspondiente se encuentra anexada.

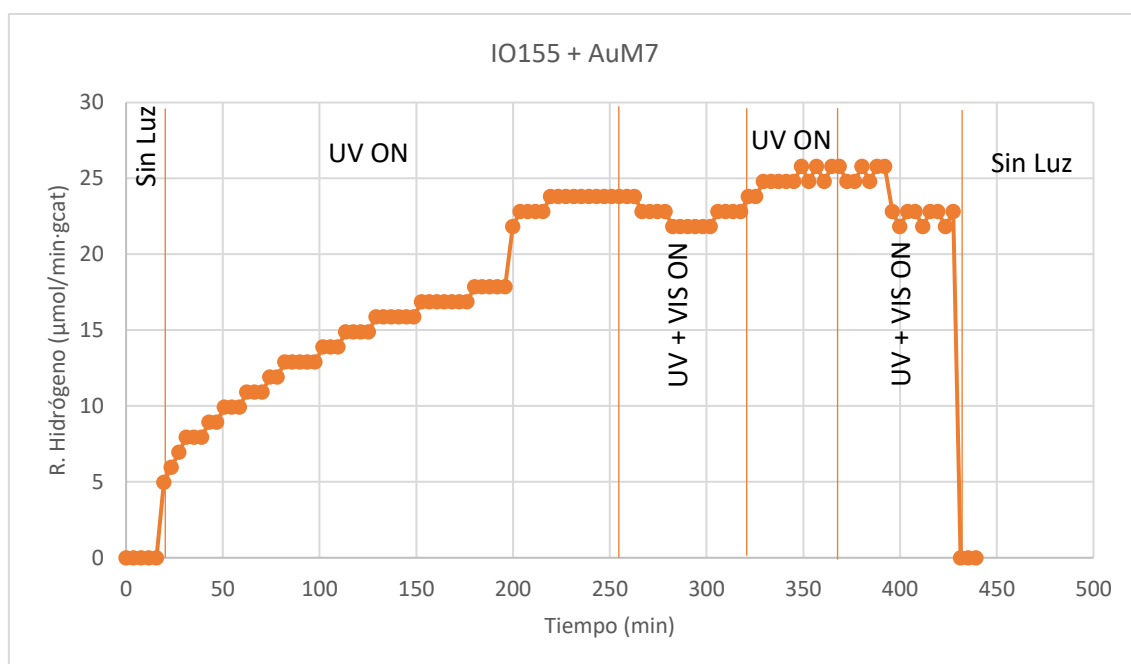


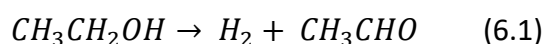
Figura 45. Producción fotocatalítica de hidrógeno a partir del sistema Au/TiO_2 IO155+AuM7.

El análisis de las reacciones ha dejado claro que se cumple con el objetivo de producción de hidrógeno, ya que es demostrable, a través del acetaldehído que la reacción se cumple. Se han estudiado un total de 16 fotocatalizadores, siendo de 2 tipos cristales fotónicos diferentes los cuales se infiltran con 7 lotes de nanopartículas diferentes. La adición del metal noble ha tenido efecto sobre la reacción, ya que la Figura 39 ha demostrado que existe un aumento de la eficiencia fotocatalítica en comparación con los cristales fotónicos de TiO_2 puros.

Cabe destacar que, si se comparan cristales fotónicos diferentes que tienen el mismo lote de nanopartículas infiltrado, no siempre se obtiene el mismo efecto. Esto puede deberse a la influencia de la estructura de cada uno de los cristales fotónicos. A nivel general tampoco es posible establecer ninguna relación de los efectos con el tamaño de partículas infiltrado. Sin embargo, sí que se puede establecer una relación de las producciones medias y máximas. Anteriormente en la Figura 39 se ha visto como los diferentes cristales fotónicos infiltrados con la misma muestra de oro coinciden en la tendencia, es decir, cuando se infiltra una muestra de oro concreta en los dos casos los máximos y los promedios aumentan o disminuyen de la misma manera (que no en la misma cantidad).

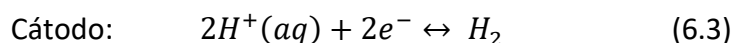
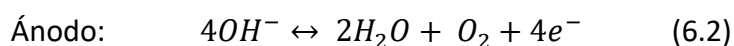
6. Análisis ambiental de diferentes métodos de producción de hidrógeno

A lo largo de este trabajo de investigación se ha presentado un método fotocatalítico de producción de hidrógeno, que, a primera vista demuestra potencial para poder ser clasificado como sostenible. Haciendo un análisis a la reacción que tiene lugar a lo largo del proceso, se ve que no tiene ningún tipo de emisión directa de ningún contaminante atmosférico ni gas de efecto invernadero.



En este proceso tiene lugar una reacción fotocatalítica en la que se parte del etanol (que podría ser bioetanol) que acaba generando como productos hidrógeno y acetaldehído. En este apartado se tratará de comparar, en términos ambientales, este método con dos de los métodos convencionales de producción de hidrógeno a nivel industrial, que se trata de la electrólisis del agua y el proceso de reformado del metano.

Comenzando por la electrólisis del agua, se trata de un método que separa las moléculas de oxígeno e hidrógeno a partir del agua. Una unidad de electrólisis se basa en una celda electroquímica formada por dos electrodos de platino conectados a una fuente de energía externa. Cuando circula un voltaje concreto, denominado voltaje crítico, entre los dos electrodos el electrodo positivo (ánodo) comienza a generar oxígeno molecular, y el electrodo negativo (cátodo) comienza a generar hidrógeno molecular [61].



Al igual que en las reacciones fotocatalíticas este proceso no produce ninguna emisión directa. Las emisiones de este proceso de producción vienen dadas por la energía eléctrica necesaria para llevarlo a cabo, por lo que sus emisiones son de carácter indirecto. Si se alimentase tan solo de electricidad producida de fuentes totalmente renovables sería un método de los más sostenibles.

El consumo de electricidad de la gran mayoría de los electrolizadores industriales está en torno a 4.5-5 kWh/m³ H₂ [62]. Esos requerimientos energéticos son por cada metro

cúbico de hidrógeno producido (en condiciones normales), la comparación se va a realizar por mol de hidrógeno producido, por lo que los requerimientos energéticos son de Las emisiones derivadas del consumo eléctrico dependerán del mix eléctrico de la zona en la que se lleve a cabo la producción industrial de hidrógeno. Como referencia para se ha optado por escoger el mix eléctrico de Europa, la composición del mismo se muestra en la Figura 46 a fecha de 2017.

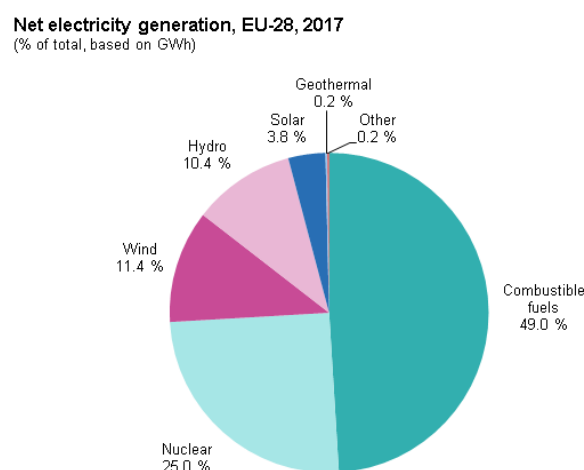


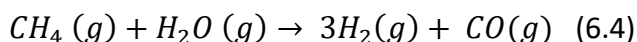
Figura 46. Composición del mix eléctrico de la zona EU-28, 2017 [69].

Para poder relacionar la electricidad requerida por el proceso con las emisiones, es necesario un dato para poder utilizarlo junto a los requerimientos energéticos. El factor de conversión de energía en masa de CO₂ equivalente, este se ha obtenido de la base de datos ELCD database 3.2 del *software Simapro 9.0* que pertenece a la empresa Pré-Consultants. Dentro de la unidad de kilogramos de CO₂ equivalente se tienen en cuenta las emisiones de dióxido de carbono (CO₂), dióxido de azufre (SO₂), óxidos de nitrógeno (NO_x), monóxido de carbono (CO), metano (CH₄), óxido de nitroso (N₂O) y compuesto volátiles no metálicos (COVs). El valor que se usará es 1,138 kg CO₂ eq/MJ, que, traducido en kilovatios hora (kWh) es 4,1 kg CO₂ eq/kWh (3,6 MJ/kWh).

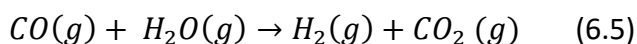
Para conocer la cantidad de CO₂ generado en la producción de hidrógeno, hay que tener en cuenta, por un lado, las necesidades energéticas de un electrolizador industrial, que varían entre 4,5 y 5 kWh/m³ H₂, y, por otro, la cantidad de dióxido de carbono equivalente generado por cada kilovatio hora consumido (4,1 kg CO₂ eq/kWh). Así mismo se llega a una generación de 18,45-20,50 kg CO₂ eq/m³ H₂. Por último, asumiendo

el hidrógeno como un gas ideal, se puede calcular el valor obtenido en base a la masa de H_2 generado. De esta manera se obtiene una relación con un valor final de 207-230 kg CO_2 eq/kg H_2 .

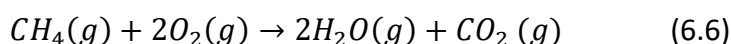
Como se ha comentado anteriormente, otro de los métodos de generación de hidrógeno a nivel industrial es el proceso de reformado del metano. Este, se basa en la reacción que se muestra a continuación:



Como se puede observar, la propia reacción genera, aparte de hidrógeno, una molécula de monóxido de carbono (CO). Cabe destacar que esto no se para ahí, si no que este CO reacciona de nuevo con el vapor de agua generando CO_2 , como se observa a continuación [63]:



En el proceso, una parte del metano es utilizado para la propia reacción y otra para producir el calor requerido por el proceso, 67% y 33% respectivamente. Esto conlleva la generación de CO_2 por parte de la combustión de metano y por parte del reformado.



Durante el proceso los requerimientos de calor vienen dados por la necesidad de calentar los reactivos ya que son necesarias altas temperaturas para que la reacción tenga lugar, alcanzando temperaturas máximas de 900°C [63]. En una visión global la producción de 1 mol de hidrógeno requeriría 0,25 moles de CH_4 utilizados como reactivo, y 0,12 moles de CH_4 utilizados como combustible, es decir, un total de 0,37 moles de metano por cada mol de hidrógeno generado. Atendiendo a las reacciones que forman el proceso de reformado completo, se observa que, por estequiometria, cada mol de metano que entra en el proceso, ya sea como reactivo o como combustible, produce un mol de CO_2 . En consecuencia, la relación molar entre el hidrógeno y el dióxido de carbono es de 0,37 moles CO_2 /mol H_2 , que traducido en masa se obtiene una relación de 8,2 kg CO_2 /kg H_2 .

Una vez vistas las relaciones de producción de hidrógeno que muestran los dos de los métodos industriales más utilizados, queda analizar el método usado a lo largo de este

trabajo de investigación. Como se ha podido ver varias veces a lo largo de esta memoria, la reacción que tiene lugar no genera emisión directa alguna, pero, la presencia de agua en la mezcla previa puede dar lugar a una reacción de fotoreformado del acetaldehído, que si generaría dióxido de carbono. Si que es cierto, que este proceso requiere de una alimentación eléctrica que sería la que podría generar emisiones debido al consumo eléctrico, como pasa en la electrólisis.

Si se realiza el cálculo como en los casos anteriores, partiendo de una lampara UV de una potencia de 287 mW y, teniendo en cuenta la producción media de hidrógeno al usar IO240+AuM2, el valor obtenido es de 206 kg CO₂·g_{cat} /kg H₂. Esta cantidad de emisiones iguala a las producidas en el método de electrólisis, por lo que el método catalítico se podría catalogar como apto para sustituir a la electrólisis del agua si se trabajase en su optimización.

Cabe destacar que se está realizando la comparación entre métodos de muy diferente magnitud, y es que la electrólisis y el reformado de metano son métodos utilizados a nivel industrial, por lo que llevan un gran trabajo de optimización detrás. Esto permite abrir el campo de investigación de un método que podría suponer mejoras en términos de sostenibilidad, como es la producción fotocatalítica de hidrógeno.

7. Conclusiones

Se han conseguido sintetizar cristales fotónicos de TiO_2 con estructuras de ópalos inversos, partiendo de la síntesis de ópalos sencillos de poliestireno. El autoensamblaje de las nanoesferas de PS ha permitido una fácil formación posterior de los ópalos inversos. En este sentido comentar también que se trata de uno de los pasos más cruciales del total del proceso, ya que la formación de los ópalos de PS tiene una alta sensibilidad debido a que la evaporación de la suspensión ha de ser lo más homogénea posible. Además, una buena formación de estas estructuras permite obtener unas buenas condiciones para llevar a cabo las reacciones sobre las capas finas.

Por otro lado, se ha logrado la síntesis de 7 lotes diferentes de nanopartículas de oro. Si que es cierto, que las muestras no muestran la homogeneidad morfológica deseada, tanto en el propio lote, como entre ellos. La mayor homogeneidad la han mostrado las nanopartículas de menor tamaño. Según aumenta el tamaño de las nanopartículas esa homogeneidad se pierde. Los lotes sintetizados han mostrado una localización del plasmón diferente entre sí, que ha dado lugar a la observación de la existencia de diferentes efectos. La deposición de las nanopartículas de oro sobre las capas finas ha sido satisfactoria y ha dado lugar a la creación de fotocatalizadores formados por sistemas Au/TiO_2 .

En el transcurso de las reacciones se ha podido realizar la comparación, por un lado, de la eficiencia de dos tipos diferentes de cristales fotónicos, por otro lado, de los cristales fotónicos puros con los que poseían oro depositado, y, por último, la comparación entre los diferentes sistemas Au/TiO_2 formados. Se ha podido observar uno de los efectos deseados a efectos generales de la reacción, concretamente, el *Slow Photon Effect*, que se ha mostrado en los fotocatalizadores formados a base de IO240. No ha sido posible ver dichos efectos en los fotocatalizadores a base de IO155, ya que no se ha observado solapamiento entre el plasmón de las nanopartículas de oro y el borde la PBG de los cristales fotónicos.

La generación de hidrógeno partiendo de sustratos renovables como el bioetanol se ha producido de manera satisfactoria a lo largo de las reacciones. Por desgracia, a la salida de los productos no se ha detectado la presencia del mismo, si no que ha sido la

presencia del acetaldehído la que confirmado que se haya producido la reacción. Como se ha explicado a lo largo de la memoria, el hidrógeno generado era instantáneamente consumido por el aluminio que forma el microreactor, creando hidruros de aluminio. Comentar que la ausencia de hidrógeno en flujo de salida, ha complicado la visualización de ciertos efectos en el transcurso individual de cada una de las reacciones llevadas a cabo, ya que el hidrógeno y el acetaldehído no, necesariamente, tienen el mismo comportamiento.

Por último, se realizó un análisis, en términos ambientales de emisiones de CO_2 , del método llevado a cabo. Los resultados han mostrado que, estando en fase experimental, mediante este método se obtiene la misma cantidad de emisiones de CO_2 que con la electrólisis. Esto implica que con un trabajo de investigación en este campo se podría obtener una mejora sustancial de los resultados. Por lo que se puede concluir que es una línea de investigación a seguir y en la que se podría invertir tiempo y dinero debido a sus prometedores resultados.

8. Bibliografía

- [1] Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), «Cambio Climático 2013,» Bern, 2013.
- [2] Working Group III Technical Support Unit, «Climate Change 2014. Mitigation of Climate Change. Working Group III Contribution to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change.,» Cambridge University Press, New York, 2014.
- [3] J. Harries, «The greenhouse Earth: A view from space,» *QUARTERLY JOURNAL OF THE ROYAL METEOROLOGICAL SOCIETY*, vol. 122, nº 532, pp. 799-818, 1996.
- [4] Working Group I, «Climate change 1995. The science of climate change,» Cambridge University Press, Melbourne, 1996.
- [5] Australian Government. Bureau of Meteorology, «The Greenhouse effect and Climate Change,» 2003.
- [6] J. H. Mondragon-Suarez, A. Sandoval-Villalbaz y F. Breña-Ramos, «Calentamiento global: una secuencia didáctica,» *Revista Mexicana de Física E*, nº 65, pp. 52-57, 2019.
- [7] J. Houghton, *Global Warming. The complete briefing*, New York: Cambridge University Press, 2004.
- [8] United Nations, «World Population Prospects 2017,» 2017. [En línea]. Available: <https://population.un.org/wpp/DataQuery/>. [Último acceso: 15 5 2019].
- [9] United States Environmental Protection Agency, «Overview of Greenhouse Gases,» [En línea]. Available: <https://www.epa.gov/ghgemissions/overview-greenhouse-gases#CO2-lifetime>. [Último acceso: 20 Abril 2019].
- [10] Ministerio para la Transición Ecológica, «Cambio climático. Cumbre de cambio climático COP21. Resultados de la COP21,» [En línea]. Available: <https://www.miteco.gob.es/es/cambio-climatico/temas/cumbre-cambio-climatico-cop21/resultados-cop-21-paris/default.aspx>. [Último acceso: 20 abril 2019].
- [11] REN 21, «Renewables 2018. Global Status Report,» 2018.
- [12] F. Orecchini, «The era of energy vectors,» *International Journal of Hydrogen Energy*, nº 31, pp. 1951-1954, 2006.
- [13] J. Llorca, *El hidrógeno y nuestro futuro energético*, Barcelona: Edicions UPC, 2011.
- [14] D. Das y T. Veziroglu, «Hydrogen production by biological processes: a survey of literature,» *International Journal of Hydrogen Energy*, nº 26, pp. 13-28, 2001.

- [15] T. Sharp, «Earth's Atmosphere: Composition, Climate & Weather. Science & Astronomy,» 13 Octubre 2017. [En línea]. Available: <https://www.space.com/17683-earth-atmosphere.html>. [Último acceso: 13 Julio 2019].
- [16] A. Boudghene Stambouli y E. Traversa, «Fuel cells, an alternative to standard sources of energy,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, nº 6, pp. 297-306, 2002.
- [17] Fundación de la Energía de la Comunidad de Madrid, «Hidrógeno y pila de combustible,» *Energías Renovables*.
- [18] L. Carrette, K. A. Friedrich y U. Stimming, «Fuel Cells: Principles, Types, Fuels and Applications,» *ChemPhysChem*, nº 1, pp. 162-193, 2000.
- [19] I. Dincer y C. Acar, «Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability,» *International Journal of Hydrogen Energy*, pp. 1-18, 2014.
- [20] I. Dincer, «Green methods for hydrogen production,» *International Journal of Hydrogen Energy*, nº 32, pp. 1954-1971, 2012.
- [21] L. Gandía, G. Arzamendi y P. Diéguez, *Renewable Hydrogen Energy: An Overview*, Elsevier, 2013.
- [22] IUPAC, «GLOSSARY OF TERMS USED IN PHOTOCHEMISTRY,» *Pure and Applied Chemistry 3rd EDITION*, vol. 79, nº 3, pp. 293-465, 2007.
- [23] R. Ameta y S. C. Ameta, *Photocatalysis: Principles and Applications*, Boca Ratón: CRC Press, 2017.
- [24] J. Zhang, B. Tian, L. Wang, M. Xing y J. Lei, *Photocatalysis: Fundamentals, Materials and Applications*, Singapore: Springer, 2018.
- [25] A. Fujishima y K. Honda, «Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode,» *Nature*, nº 238, pp. 37-38, 1972.
- [26] J. Nowotny, *Oxide Semiconductors for Solar Energy Conversion*, CRC Press, 2012.
- [27] P. Periyat, B. Naufal y S. Gopal, «A Review on High Temperature Stable Anatase TiO₂ Photocatalysts,» *Materials Science Forum*, vol. 855, pp. 78-93, 2016.
- [28] D. Jin Kim, S. Hong Hang, S. Hoon Oh y E. Jung Kim, «Influence of calcination temperature on structural and optical properties of TiO₂ thin films prepared by sol-gel dip coating,» *Materials Letters*, nº 57, pp. 355-360, 2002.
- [29] J. Zhang, P. Zhou, J. Liu y J. Yu, «New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO₂,» *Physical Chemistry Chemical Physics*, nº 16, pp. 20382-20386, 2014.
- [30] M. Bellardita, A. Di Paola, B. Megna y L. Palmisano, «Absolute crystallinity and photocatalytic activity of brookite TiO₂ samples,» *Applied Catalysis B: Environmental*, nº 201, pp. 150-158, 2016.

- [31] J. Chen, F. Qiu, W. Xu, S. Cao y H. Zhu, «Recent Progress in Enhancing Photocatalytic Efficiency of TiO₂-based Materials,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 11, pp. 401-425, 2015.
- [32] R. Thiruvengkatachari, S. Vigneswaran y I. S. Moon, «A review on UV/TiO₂ photocatalytic oxidation process,» *Korean Journal of Chemical Engineering*, nº 25, pp. 64-72, 2008.
- [33] K. Connelly, A. K. Wahab y H. Idriss, «Photoreaction of Au/TiO₂ for hydrogen production from renewables: a review on the synergistic effect between anatase and rutile phases of TiO₂,» *Materials for Renewable and Sustainable Energy*, nº 1, 2012.
- [34] Y. Ma, X. Wang, Y. Jia, X. Chen, H. Han y C. Li, «Titanium Dioxide-Based Nanomaterials for Photocatalytic Fuel Generations,» *Chemical Reviews*, nº 114, pp. 9987-10043, 2014.
- [35] J. C. Duran-Álvarez, R. Zanella y S. Oros-Ruíz, «Superficial Modification of Semiconductors with Gold Nanoparticles for Photocatalytic Applications,» de *Heterogeneous Gold Catalysts and Catalysis*, Cambridge, The Royal Society of Chemistry, 2015, pp. 155-228.
- [36] S. T. Kochuveedu, D. P. Kim y D. H. Kim, «Surface-Plasmon-Induced Visible Light Photocatalytic Activity of TiO₂ Nanospheres Decorated by Au Nanoparticles with Controlled Configuration,» *The Journal of Physical Chemistry*, nº 116, pp. 2500-2506, 2012.
- [37] Y. Tian y T. Tatsuma, «Mechanisms and Applications of Plasmon-Induced Charge Separation at TiO₂ Films Loaded with Gold Nanoparticles,» *Journal of the American Chemical Society*, nº 127, pp. 7632-7637, 2005.
- [38] A. Upadhyea, I. Ro, X. Zeng, H. J. Kim, I. Tejedor, M. Anderson, J. Dumesic y G. W. Huber, «Plasmon-Enhanced Reverse Water Gas Shift Reaction over Oxide Supported Au Catalysts,» *Catalysis Science & Technology*, nº 5, pp. 2590-2601, 2015.
- [39] J. Yu, J. Lei, L. Wang, J. Zhang y Y. Liu, «TiO₂ inverse opal photonic crystals: Synthesis, modification, and applications - A review,» *Journal of Alloys and Compounds*, nº 15, pp. 740-757, 2018.
- [40] M. Wu, J. Jin, J. Liu, Z. Deng, Y. Li, O. Deparis y B.-L. Su, «High photocatalytic activity enhancement of titania inverse opal films by slow photon effect induced strong light absorption,» *Journal of Materials Chemistry A*, nº 1, pp. 15491-15500, 2013.
- [41] J. I. L. Chen, G. Von Freymann, S. Y. Choi, V. Kitaev y G. A. Ozin, «Amplified Photochemistry with Slow Photons,» *Advanced Materials*, nº 18, pp. 1915-1919, 2006.
- [42] R. Yew, S. Karaturi, H. Hoe y C. Jagadish, «Nanostructured Photoelectrodes via Template-Assisted Fabrication,» de *Semiconductors for photocatalysis*, Elsevier, 2017, pp. 289-313.

- [43] S. Costas, Photonic Crystals and Light Localization in the 21st Century, Iowa: Springer Science, 2000.
- [44] Y. Cao, J. O. Schenk y M. A. Fiddy, «Third Order Nonlinear Effect Near a Degenerate Band Edge,» *Optics and Photonics Letters*, vol. I, nº 1, pp. 1-7, 2008.
- [45] J. E. Baker, R. Siriam y B. J. Miller, «Two-Dimensional Photonic Crystals for Sensitive Microscale Chemical and Biochemical Sensing,» *Lab On a Chip*, vol. IV, nº 15, pp. 971-990, 2015.
- [46] J. D. Joannopoulos, R. D. Meade y J. N. Winn, Photonic Crystals. Molding the Flow of Light, New Jersey: Princeton University Press, 1995.
- [47] J. D. Joannopoulos, S. G. Johnson y R. D. Meade, Photonic Crystals. Molding the Flow of Light. Secon edition, Princeton University Press, 2008.
- [48] Z. Zhou y X. Zhao, «Opal and Inverse Opal Fabricated with a Flow-Controlled Vertical Deposition Method,» *Langmuir*, nº 21, pp. 4717-4723, 2005.
- [49] Z. Zhou y X. S. Zhao, «Flow-Controlled Vertical Deposition Method for the Fabrication of Photonic Crystals,» *Langmuir*, nº 20, pp. 1524-1526, 2004.
- [50] L. A. Stewart, G. D. Marshall, J. M. Dawes, M. J. Withford y A. Rahmani, «Self-assembly around curved surfaces,» *Photonics: Design, Technology, and Packaging*, vol. III, 2008.
- [51] A. Castedo Rodríguez, *Tesis Pre-doctoral. Producción fotocatalítica de H₂ con microrreactores y cristales fotónicos.*, Barcelona: UPC, 2018.
- [52] J. Turkevich, P. C. Stevenson y J. Hillier, «A STUDY OF THE NUCLEATION AND GROWTH PROCESSES IN THE SYNTHESIS OF COLLOIDAL GOLD,» *Discussions of the Faraday Society*, nº 11, pp. 55-75, 1951.
- [53] G. Frens, «Controlled Nucleation for the Regulation of the Particle Size in Monodisperse Gold Suspensions,» *Nature Physical Science*, vol. 241, pp. 20-22, 1973.
- [54] S. Link y M. A. El-Sayed, «Size and Temperature Dependence of the Plasmon Absorption of Colloidal Gold Nanoparticles,» *Journal of Physical Chemistry B*, nº 103, pp. 4212-4217, 1999.
- [55] F. Schulz, T. Homolka, N. G. Bastús, V. Puentes, H. Weller y T. Vossmeier, «Little Adjustments Significantly Improve the Turkevich Synthesis of Gold Nanoparticles.,» *Langmuir*, nº 30, pp. 10779-10784, 2014.
- [56] P. Munnki, P. E. de Jongh y K. P. de Jongh, «Recent Developments in the Synthesis of Supported Catalysts,» *Chemical Reviews*, nº 115, pp. 6687-6718, 2015.
- [57] J. Llorca, M. Domínguez, C. Ledesma, R. J. Chimentao, F. Medina, J. Sueiras, I. Angurell, M. Seco y O. Rossell, «Propene epoxidation over TiO₂-supported Au–Cu

- alloy catalysts prepared from thiol-capped nanoparticles,» *Journal of Catalysis*, vol. 258, pp. 187-198, 2008.
- [58] H. Weber, «The Fresnel equations for lossy dielectrics and conservation of energy,» *Journal of Modern Optics*, vol. 61, nº 15, pp. 1219-1224, 2014.
- [59] T. A. El-Brolossy, T. Abdallah, M. B. Mohamed, S. Abdallah, K. Easawi, S. Negm y H. Talaat, «Shape and size dependence of the surface plasmon resonance of gold nanoparticles studied by Photoacoustic technique,» *The European Physical Journal Special Topics*, vol. 153, nº 1, pp. 361-364, 2008.
- [60] D. H. Buchner, «The Hydrogen/Hydride Energy Concept,» de *Hydrides for Energy Storage*, Geilo, Elsevier, 1978, pp. 569-599.
- [61] E. Zoulias, E. Varkarakí, N. Lymberopoulos, C. N. Christodoulou y G. N. Karagiorgis, «A REVIEW ON WATER ELECTROLYSIS,» *TCJST*, vol. 4, nº 2, pp. 41-71, 2004.
- [62] D. L. Stojic, M. P. Marceta, S. P. Sovilj y S. S. Miljanic, «Hydrogen generation from water electrolysis—possibilities of energy saving,» *Journal of Power Sources*, nº 118, pp. 315-319, 2003.
- [63] G. .. Naterer, O. Jaber y I. Dincer, «Environmental Impact Comparison of Steam Methane Reforming and Thermochemical Processes of Hydrogen Production,» de *Parallel Sessions Book 3: Hydrogen Production Technologies - Part 2*, 2010, pp. 169-175.
- [64] UN environment, «Emissions Gap Report,» 2018.
- [65] BP, «BP Statistical Review of World's Energy,» 2018.
- [66] B. Othani, «Photocatalysis A to Z—What we know and what we do not know in a scientific sense,» *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, nº 11, pp. 157-178, 2010.
- [67] R. Shanker, *Self-Assembled Photonic Crystals Infiltrated with Nanoplatelets and Nanotubes*, Surrey : University of Surrey, 2015.
- [68] S. J. Yeo, G. H. Choi y P. J. Yoo, «Multiscale-architected functional membranes utilizing inverse opal structures,» *Journal of Materials Chemistry A*, nº 5, pp. 17111-17134, 2017.
- [69] Eurostat, «Electricity production, consumption and market overview,» 2017. [En línea]. Available: https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Electricity_production,_consumption_and_market_overview#Electricity_generation. [Último acceso: 15 09 2019].
- [70] SCRIPPS Institution of Oceanography, UC San Diego, «The Keeling Curve,» [En línea]. Available: <https://scripps.ucsd.edu/programs/keelingcurve/pdf-downloads/>. [Último acceso: 27 Septiembre 2019].

Anexo I. Imágenes de los diferentes lotes de nanopartículas.

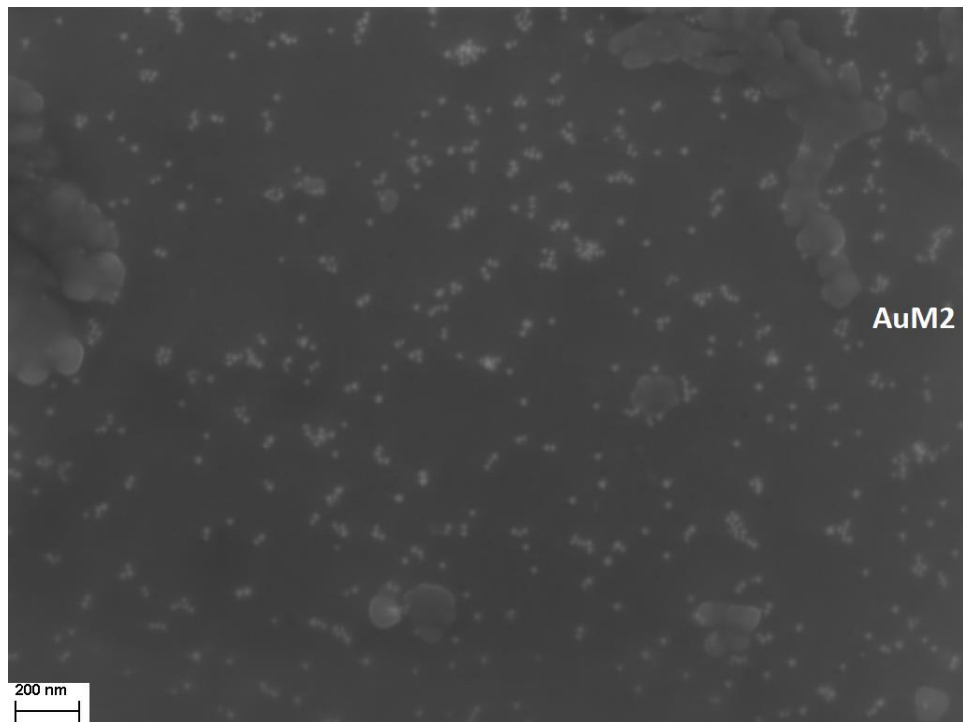


Figura A1. 1. Imagen del SEM de la muestra AuM2.

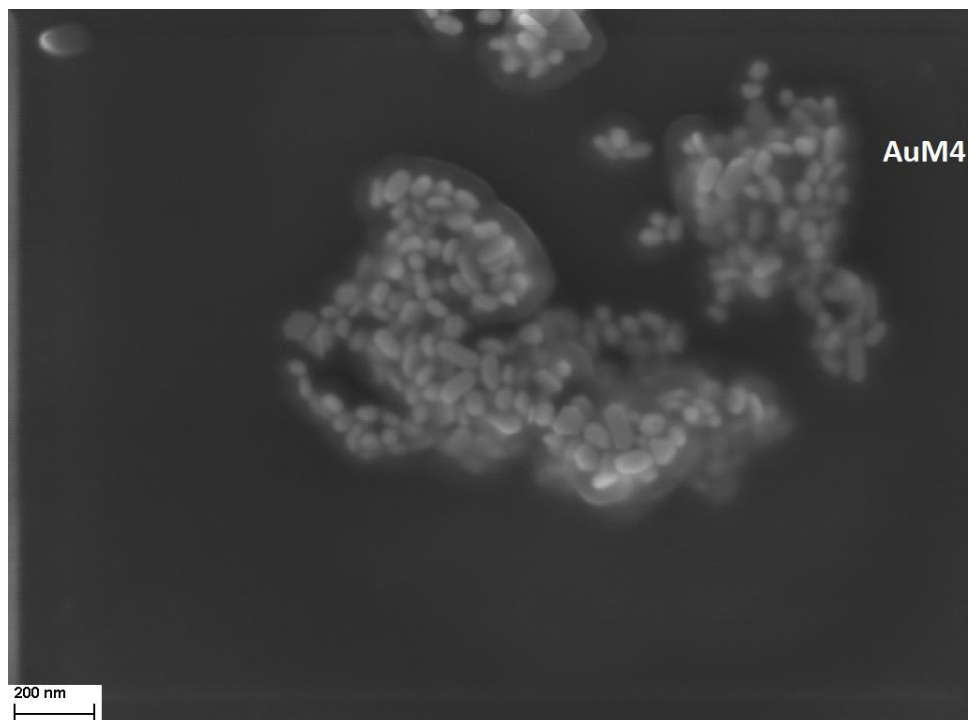


Figura A1. 2. Imagen del SEM de la muestra AuM4

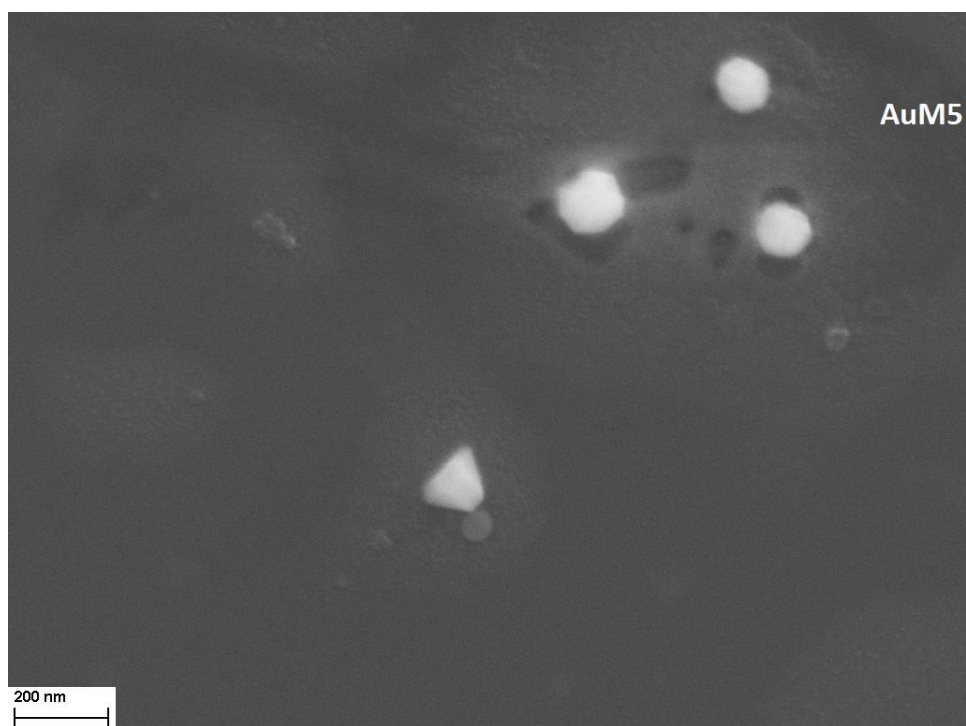


Figura A1. 3. Imagen del SEM de la muestra AuM5.

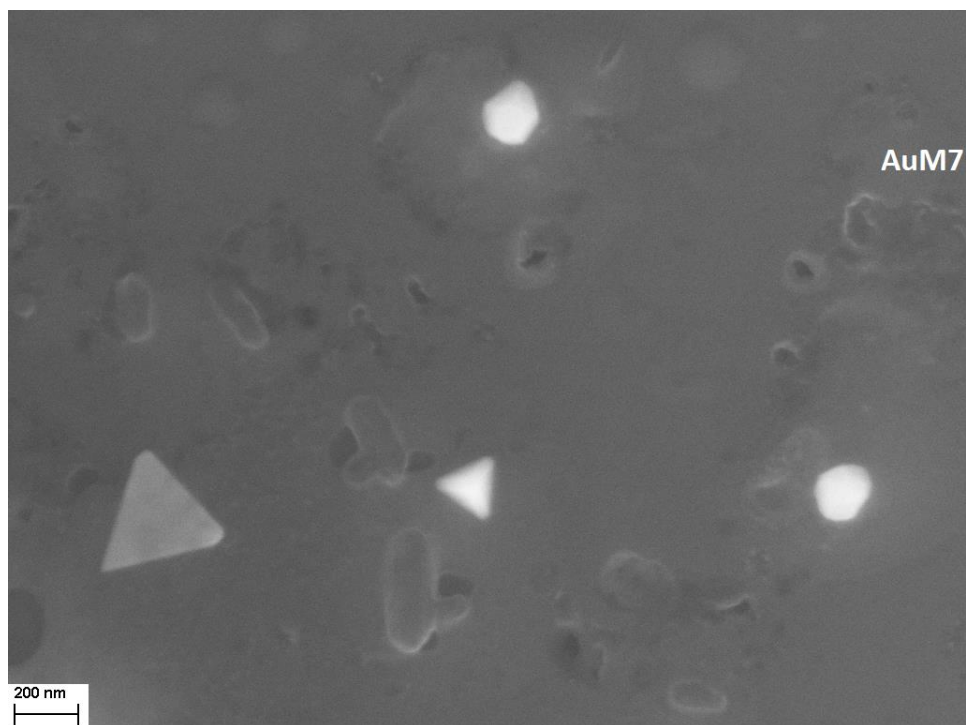
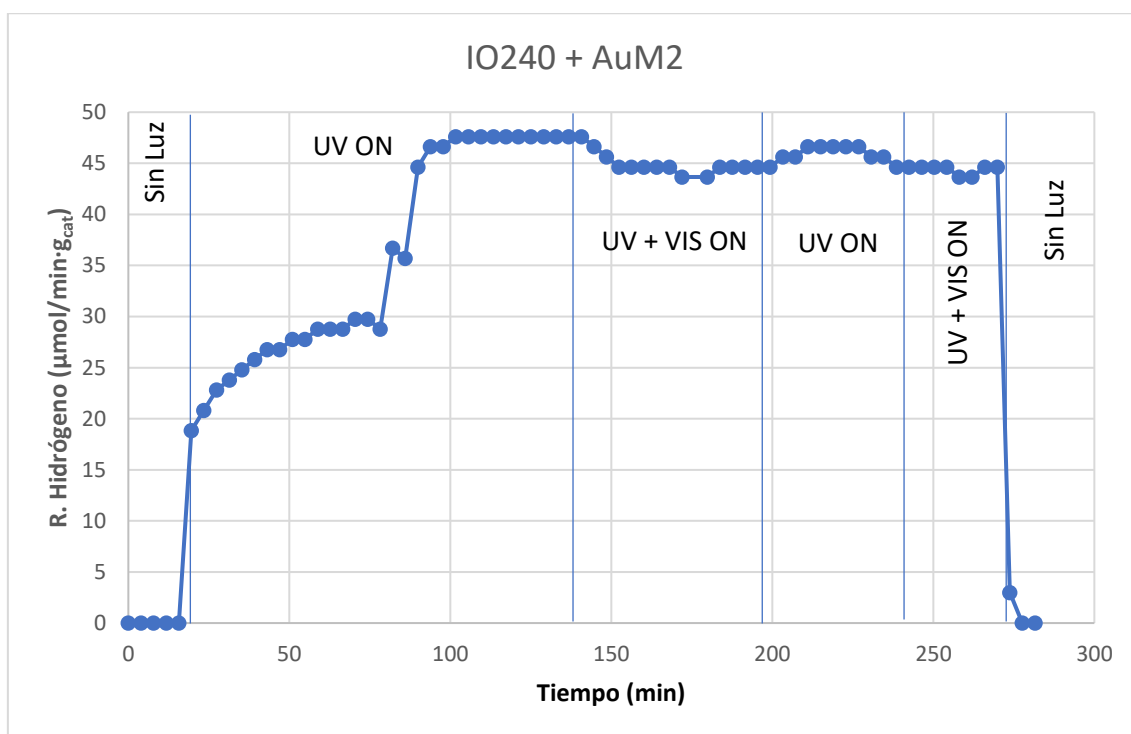
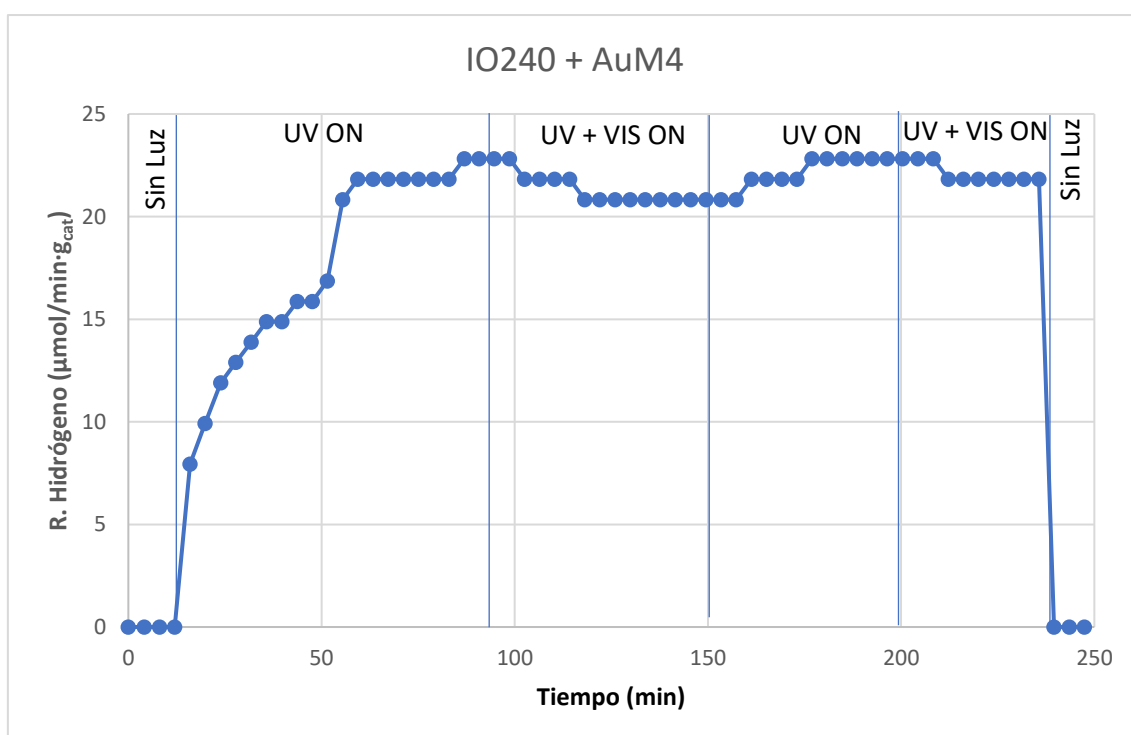


Figura A1. 4. Imagen del SEM de la muestra AuM7

Anexo II. Gráficas de producción de hidrógeno

Figura A2. 1. Producción fotocatalítica de hidrógeno a partir del sistema Au/TiO₂ IO240+AuM2.Figura A2. 2. Producción fotocatalítica de hidrógeno a partir del sistema Au/TiO₂ IO240+AuM4.

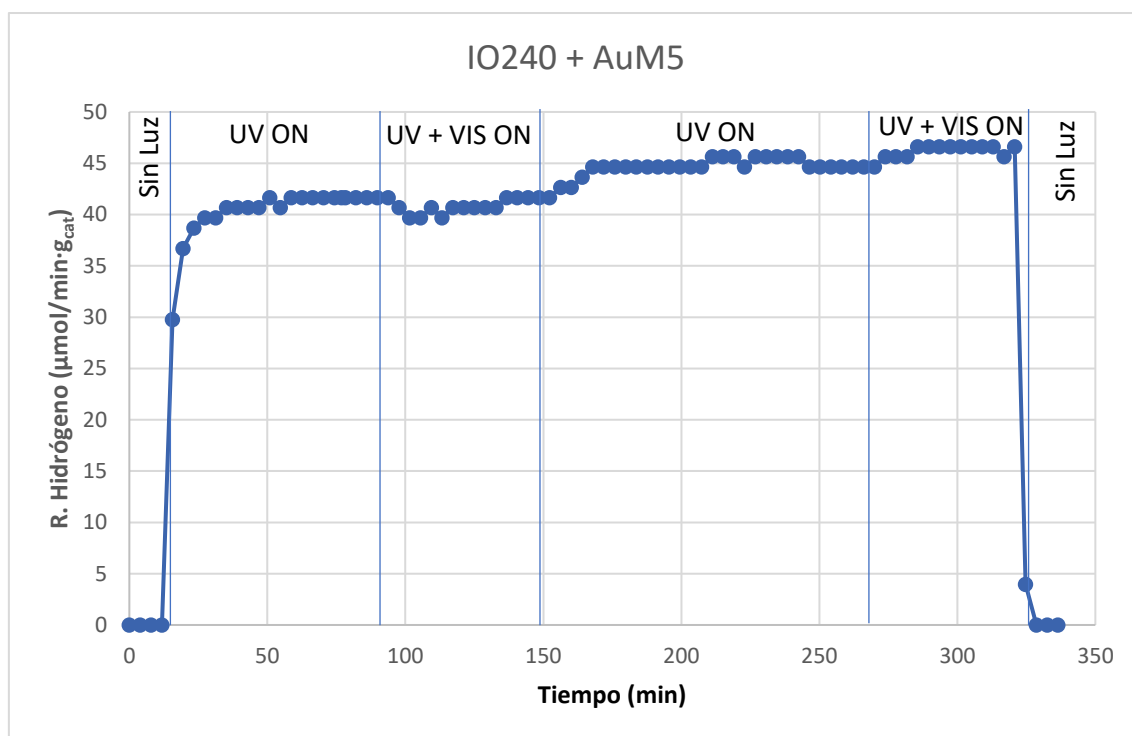


Figura A2. 3. Producción fotocatalítica de hidrógeno a partir del sistema Au/TiO_2 IO240+AuM5.

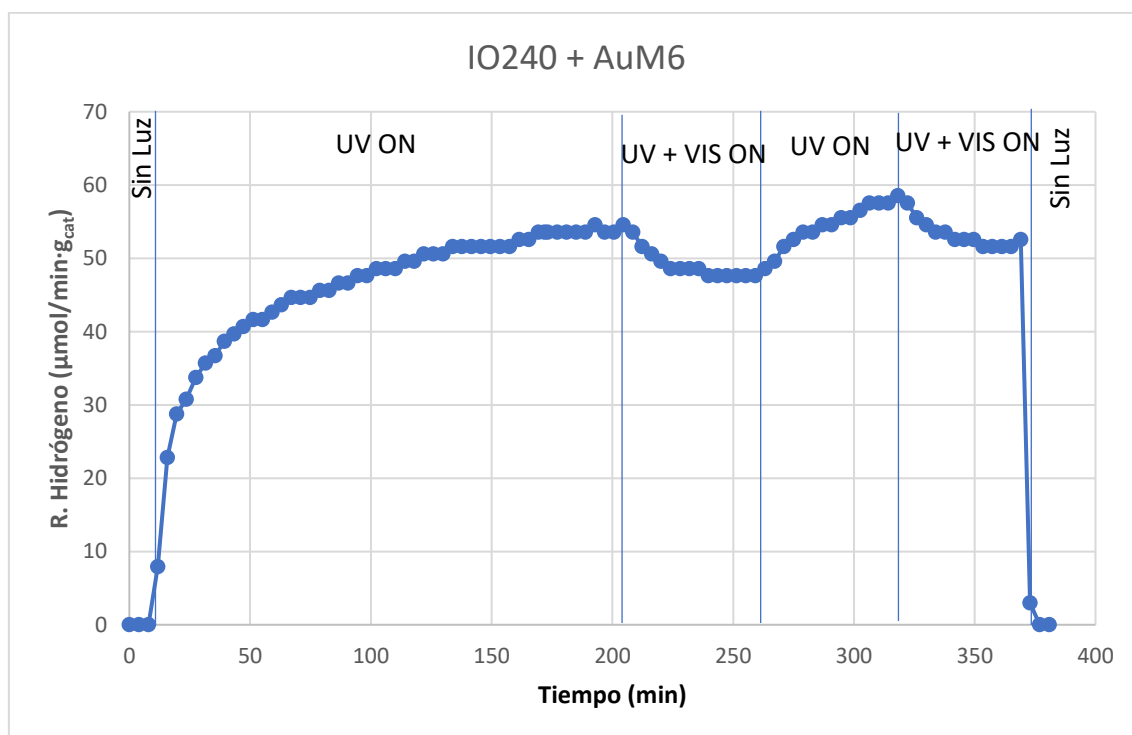


Figura A2. 4. Producción fotocatalítica de hidrógeno a partir del sistema Au/TiO_2 IO240+AuM6.

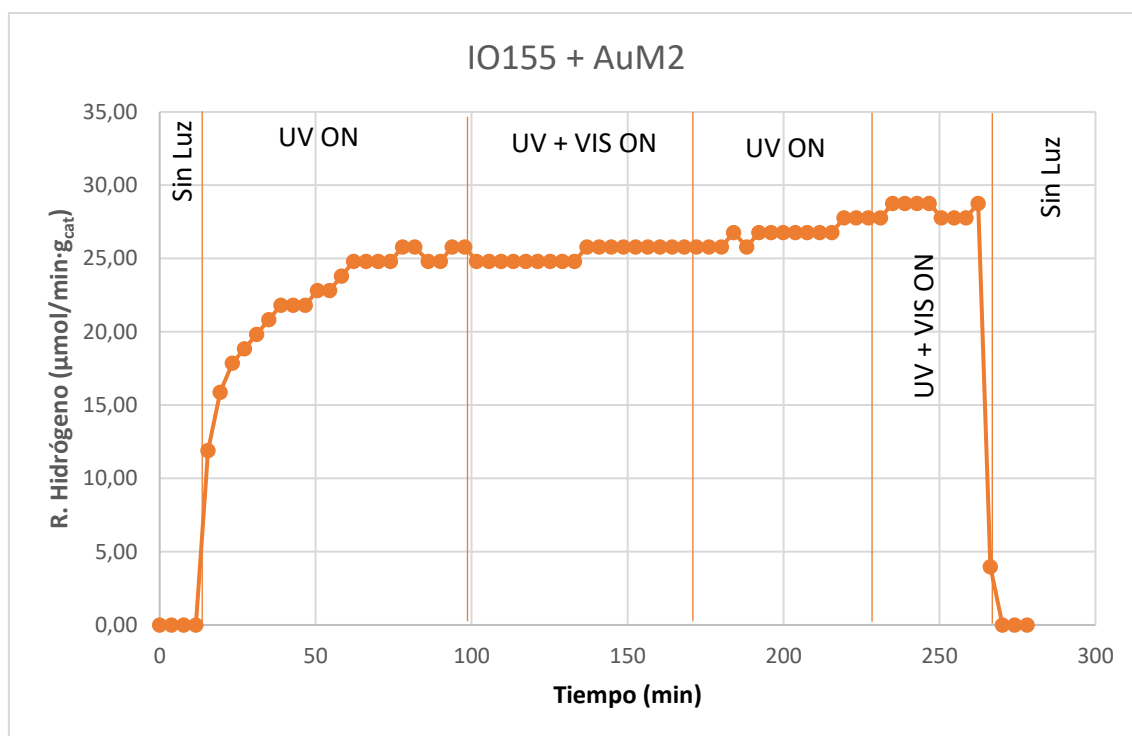


Figura A2. 5. Producción fotocatalítica de hidrógeno a partir del sistema Au/TiO₂ IO155+AuM2.

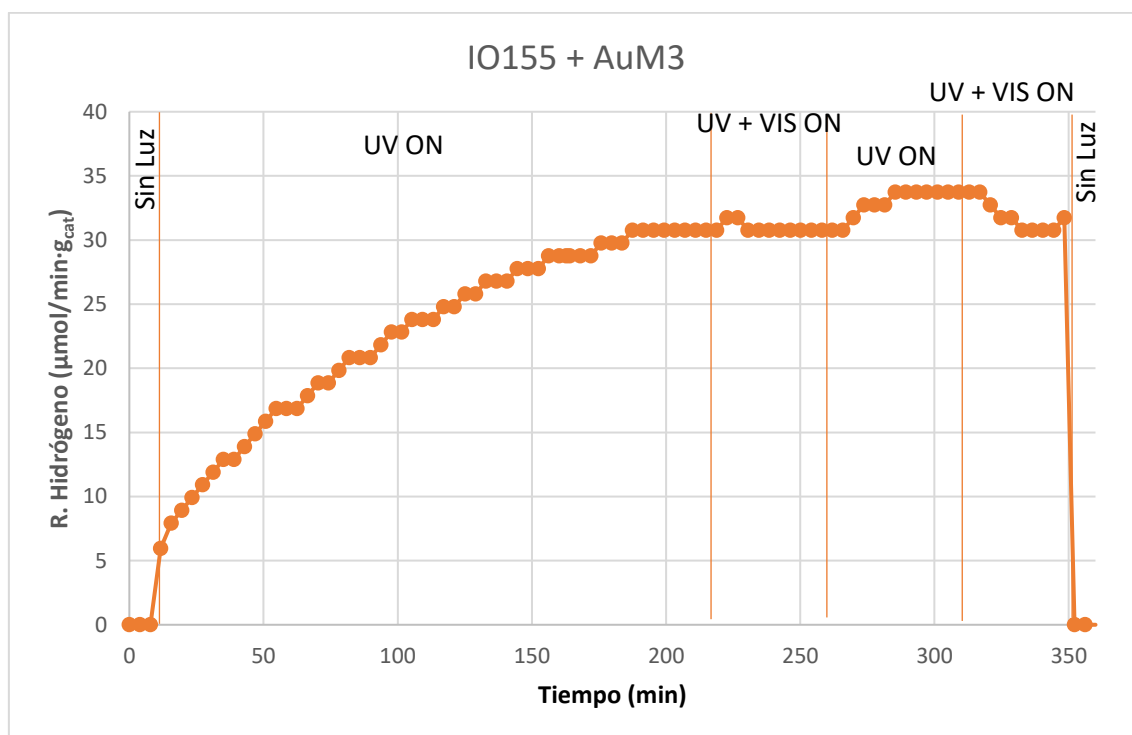


Figura A2. 6. Producción fotocatalítica de hidrógeno a partir del sistema Au/TiO₂ IO155+AuM3.

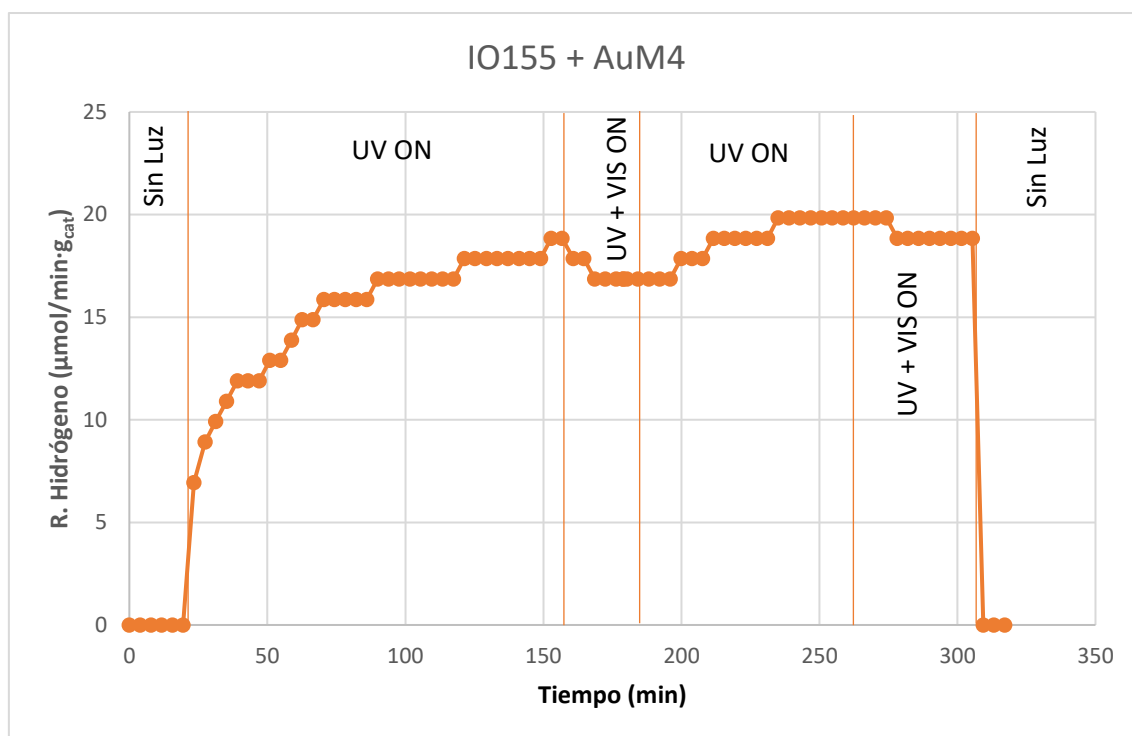


Figura A2. 7. Producción fotocatalítica de hidrógeno a partir del sistema Au/TiO_2 IO155+AuM4.

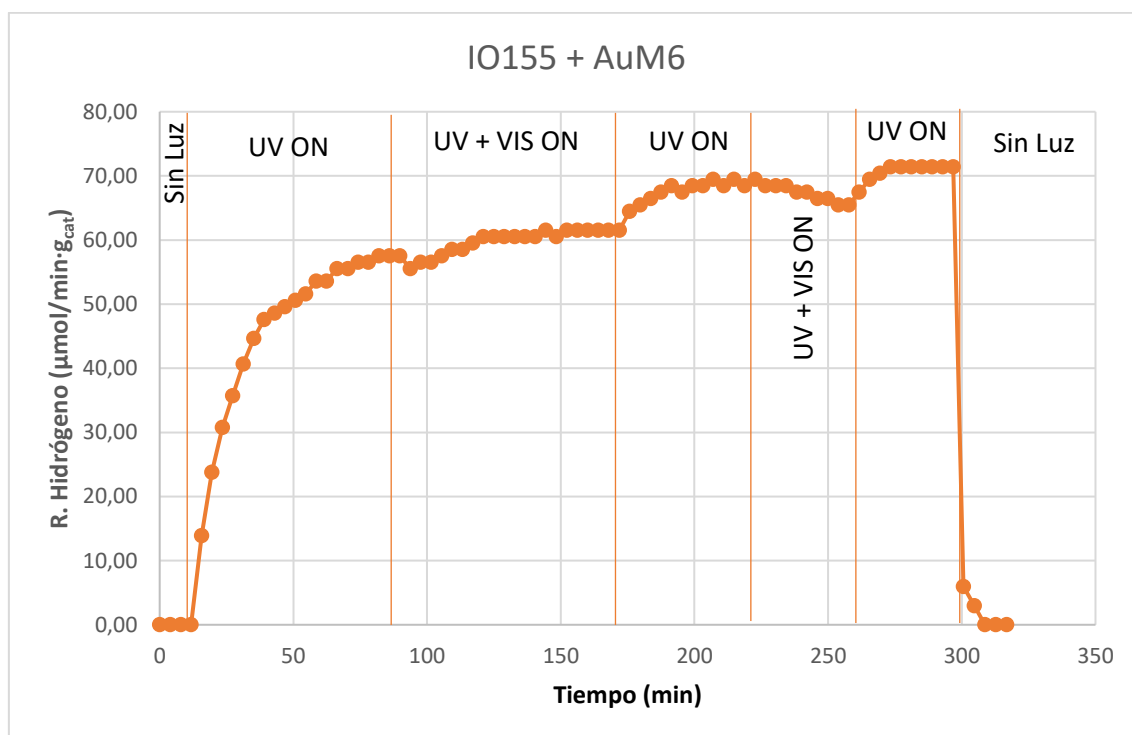


Figura A2. 8. Producción fotocatalítica de hidrógeno a partir del sistema Au/TiO_2 IO155+AuM6.

Anexo III. Cálculos utilizados en el análisis ambiental cuantitativo

Se presentan los cálculos realizados para obtener los valores de emisiones mostrados a lo largo del Apartado 6.

Electrólisis:

Teniendo en cuenta un consumo del electrolizador de 4,5-5,0 kWh/m³ H₂ [62], y suponiendo un comportamiento de gas ideal del hidrógeno:

$$4,5 \frac{kWh}{m^3 H_2} \cdot \frac{1 m^3 H_2}{1000 L} \cdot \frac{22,4 L}{1 mol H_2} \cdot \frac{1 mol H_2}{0,002 kg H_2} = 50,4 \frac{kWh}{kg H_2}$$

$$5,0 \frac{kWh}{m^3 H_2} \cdot \frac{1 m^3 H_2}{1000 L} \cdot \frac{22,4 L}{1 mol H_2} \cdot \frac{1 mol H_2}{0,002 kg H_2} = 56,0 \frac{kWh}{kg H_2}$$

Sabiendo que la relación entre kilowatio hora producido y kilogramo de CO₂ generado es de 4,1 kg CO₂ eq/kWh:

$$50,4 \frac{kWh}{kg H_2} \cdot 4,1 \frac{kg CO_2 eq}{kWh} = 206,6 \frac{kg CO_2 eq}{kg H_2}$$

$$56 \frac{kWh}{kg H_2} \cdot 4,1 \frac{kg CO_2 eq}{kWh} = 229,6 \frac{kg CO_2 eq}{kg H_2}$$

Reformado de metano:

Teniendo en cuenta que el 67% del metano alimentado es destinado a reacción, y el 33% restante, es destinado a generar energía, de 1 mol de CH₄, 0,67 moles son destinados a reacción y 0,37 a combustión.

Según las reacciones 6.4, 6.5 y 6.6:

0,67 moles CH₄ → 2,68 moles H₂ generados

0,67 moles CH₄ → 0,68 moles CO₂ generados

$$\frac{0,67 moles CO_2}{2,68 moles H_2} = 0,25 \frac{moles CO_2}{moles H_2}$$

Para generar 1 mol de hidrógeno, se requieren (por estequiometria) 0,25 moles de metano para la reacción. En consecuencia, teniendo en cuenta cómo se reparte la alimentación de metano, se requieren 0,12 moles de metano para combustión, por lo que, en total se necesitan 0,37 moles de CH₄ para producir 1 mol de H₂.

Teniendo en cuenta que tanto la estequiometria refleja una relación molar 1:1 entre CH₄ y CO₂, tanto en la reacción de reformado, como en la de combustión, 0,37 moles de CH₄ generarán 0,37 moles de CO₂.

$$0,37 \frac{\text{moles CO}_2}{\text{mol H}_2} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2}{0,002 \text{ kg H}_2} \cdot \frac{0,044 \text{ kg CO}_2}{1 \text{ mol CO}_2} = 8,14 \frac{\text{kg CO}_2 \text{ eq}}{\text{kg H}_2}$$

Método fotocatalítico de producción de hidrógeno:

Se han tenido en cuenta, por un lado, la generación media de H₂ por parte de IO240+AuM2 (47,62 μmol/min·g_{cat}), y, por otro, la potencia de la lampara UV 287 mW.

$$0,000287 \text{ kW} \cdot 1 \text{ h} = 0,000287 \text{ kWh}$$

$$2,87 \cdot 10^{-4} \text{ kWh} \cdot 4,1 \frac{\text{kg CO}_2 \text{ eq}}{\text{kWh}} = 1,18 \cdot 10^{-3} \text{ kg CO}_2 \text{ eq.}$$

Calculando el hidrógeno generado en 1h:

$$47,62 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol H}_2}{\text{min} \cdot \text{g}_{\text{cat}}} \cdot 60 \text{ min} = 2,86 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol H}_2}{\text{g}_{\text{cat}}}$$

$$2,86 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol H}_2}{\text{g}_{\text{cat}}} \cdot \frac{0,002 \text{ kg H}_2}{1 \text{ mol H}_2} = 5,72 \cdot 10^{-6} \frac{\text{kg H}_2}{\text{g}_{\text{cat}}}$$

Por último:

$$\frac{1,18 \cdot 10^{-3} \text{ kg CO}_2 \text{ eq.}}{5,72 \cdot 10^{-6} \frac{\text{kg H}_2}{\text{g}_{\text{cat}}}} = 206 \text{ kg} \frac{\text{CO}_2 \text{ eq.} \cdot \text{g}_{\text{cat}}}{\text{kg}} \text{ H}_2$$